— UNIVERSITE DE PARIS — FACULTE DES SCIENCES —

THESES

présentées à la

FACULTE des SCIENCES de PARIS

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

(Mention Sciences)

par **Franc VODOPIVEC**

1ère Thèse - Etude du comportement de l'arsenic et du phosphore pendant l'oxydation des alliages de fer faiblement alliés en ces éléments

2ème Thèse - Propositions données par la Faculté

Soutenues le Lundi 4 Juin 1962 devant la Commission d'Examen

MM. J. BENARD — Président

P.G. LACOMBE)
J. TALBOT) — Examinateurs

Série A, n° 974

N° d'ordre : 999

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE

DE PARIS

pour obtenir le titre de Docteur de l'Université
(mention Sciences)

par

Franc VODOPIVEC

1ère thèse : Etude du comportement de l'arsenic et du phosphore pendant l'oxydation des alliages de fer faiblement alliés en ces éléments.

2ème thèse : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le Lundi 4 juin 1962 devant la Commission d'Examen.

MM. J. BENARD Président

P.G. LACOMBE (Examinateurs
J. TALBOT)

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

er 1962)

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen ..... M. ZAMANSKY

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure
de BROGLIE	T	Théories physiques
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés
PREVOST	T	Chimie organique
CHAUDRON	T	Chimie appliquée
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie
TEISSIER	T	Zoologie
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay)
AUGER	T	Physique quantitative et Relativité
MONNIER	T	Physiologie générale
PIVETEAU	T	Paléontologie
ROCARD	T	Physique (E.N.S.)
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.)
LAFFITTE	T	Chimie générale
FAVARD	T	Géométrie supérieure
COULOMB	T	Physique du globe
Melle COUSIN	T	Biologie animale (SPCN)
CHRETIEN	T	Chimie Minérale
DRACH	T	Zoologie
KASTLER	T	Physique (E.N.S.)
EPHRUSSI	T	Génétique
RIVIERE	T	Géologie SPCN et sédimentation
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.)
LUCAS R.	T	Recherches physiques
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire
ARNULF	T	Optique appliquée
MORAND	T	Physique Enseignement
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.)
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides
DANJON	T	Astronomie
PETIT	T	Biologie maritime
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique
GALLIEN	T	Embryologie
EICHHORN	T	Botanique
de CUGNAC	T	Biologie végétale (SPCN)
Melle CAUCHOIS	T	Chimie physique
THELLIER	T	Physique du globe
L'HERITIER	T	Biologie générale (Orsay)
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay)
PONCIN	T	Mécanique générale
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres
QUELET	T	Chimie organique
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire
CUVILLIER	T	Micropaléontologie
JUNG	T	Pétrographie
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique
WIEMANN	T	Chimie organique et struc.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay)
VASSY	T	Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES	T	Théories physiques
AMIEL	T	Chimie générale
HOCART	T	Minéralogie et Cristallographie
J.P. MATHIEU	T	Physique (optique)
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.)
MAY	T	Zoologie (Orsay)
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et topologie
FELDMANN	T	Biologie végétale marine
GUINIER	T	Physique des solides (Orsay)
JOST	T	Physiologie comparée
FORTET	T	Calcul des probabilités et physique mathématique
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral
CHOUARD	T	Physiologie végétale
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.)
BRELOT	T	Calcul différentiel et intégral
NORMANT	T	Synthèse organique générale
BENARD	T	Chimie minérale
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.)
DUGUE	T	Statistiques mathématiques
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie
ULRICH	T	Physiologie végétale
MARECHAL	T	Optique théorique et appliquée
KIRRMANN	T	Théories chimiques
CHADEFAUD	T	Botanique
Melle Le BRETON	T	Physiologie de la nutrition
SALEM	T	Mathématiques générales
LELONG	T	Applications de l'analyse à la géométrie
DEVILLERS	T	Anatomie et histologie comparées
EHRESMANN	T	Topologie algébrique
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.)
GLANGEAUD	T	Géographie physique et géologie dynamique
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.)
PISOT	T	Techniques mathématiques de la physique

ROCH	T	Géologie
SCHATZMAN	T	Astrophysique
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.)
RIZET	T	Génétique (Orsay)
ROUTHIER	T	Géologie appliquée
Mme TONNELAT	T	Physique théorique
DIXIMIER	T	Mathématiques (M.P.C.)
SOUCHAY	T	Chimie générale
AIGRAIN	T	Electrotechnique générale
BRUSSET	T	Chimie systématique
M. LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme CHAIX	T	Chimie biologique
Mme HUREL-PY		Biologie végétale (P.C.B.)
PIAUX	T	Chimie (M.P.C.)
BRUN	T	Mécanique théorique des fluides
LEDERER	T	Chimie biologique
Mme DUBREIL	T	Mathématiques (agrégation)
Mme LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.)
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.)
COTTE	T	Physique électricité
DUBOIS J.E.	T	Chimie organique
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.)
MICHEL A.	T	Chimie minérale (Orsay)
OLMER	T	Energétique générale
ROUAULT	T	Electricité (Orsay)
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée
BARCHEWITZ	T	Chimie physique
BROSSEL	T	Physique atomique
BUSER	T	Physiologie comparée
CAMUS	T	Physiologie végétale (BMPV)
CASTAING	T	Physique (Orsay)
CURIEN	T	Minéralogie et cristallographie
MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay)
NOIROT	T	Evolution des êtres organisés
PANNETIER	T	Chimie générale (Orsay)
POSSOMPES	T	Zoologie
PULLMANN	T	Chimie théorique
TEILLAC	T	Physique nucléaire et radioactivité
TONNELAT	T	Biologie physico-chimique
VILLE	T	Econométrie
WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.)
DODE	T	Chimie (Orsay)
FREYMANN	T	Recherches physiques
GUINOCHET	T	Biologie végétale (S.P.C.N.) (Orsay)
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.)
Mlle JOSIEN	T	Chimie (S.P.C.N.)
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes
ARNOULT	T	Electronique (Orsay)
CHAPELLE	T	Physique (Orsay)
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay)
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay)
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides
LUCAS G.	T	Géologie
ALLARD	T	Chimie physique
BERTHELOT	T	Physique fondamentale des hautes énergies (Orsay)
BRICART	T	Météorologie et physique de l'atmosphère
Mme ALBE-FESSARD	T	Psychophysiologie
FRIEDEL	T	Physique des solides (Orsay)
M. JULIA		Etude des molécules naturelles complexes
LENDER	T	Biologie animale (S.P.C.N.) (Orsay)
MAGAT		Physico-chimie des radioéléments
Mlle QUINTIN	T	Electrochimie
MONOD	T	Chimie du métabolisme
BENOIT	T	Physiologie animale (Orsay)
de POSSEL	T	Analyse numérique
CHARLOT	T	Chimie analytique
HAISSINSKY	T	Radiochimie
LEMEE	T	Physiologie végétale (BMPV) (Orsay)
GUERIN	T	Chimie (M.P.C.) (Orsay)
CHATELET M.	T	Chimie (P.C.B.)
JEAN	T	Physique nucléaire (Orsay)
MATTLER	T	Physique (S.P.C.N.)
MICHEL L.		Physique théorique des htes énergies (Orsay)
BERGERARD	T	Zoologie (Orsay)
BERTEIN	T	Electronique (Orsay)
BOUISSIERES		Chimie des radioéléments (Orsay)
Mme COUTURE	T	Thermodynamique et mécanique physique
ELLENBERGER	T	Géologie appliquée sur le terr.
FRANC		Biologie animale (P.C.B.)
SCHNELL		Botanique tropicale (P.C.B.)
STOLKOWSKI		Physiologie générale
ACHER		Chimie biologique (Orsay)
BAUDOIN		Biologie animale (P.C.B.)
BEAUMONT		Biologie animale (S.P.C.N.)
BLAMONT	T	Géophysique ionosphère
BOURREAU		Botanique
CURIE D.		Physique (M.G.P.)
DURAND-DELGA		Géologie
FREON	T	Chimie organique (Orsay)
HELLER	T	Physiologie végétale
TROTRAT	T	Calcul des probabilités
CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.)
MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.)
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire
Mlle FOURCROY		Biologie végétale (S.P.C.N.)
Mme CHOQUET-BRUHAT	T	Mécanique analytique et mécanique cél
Mlle VIEIL		Physiologie générale
LWOFF	T	Microbiologie
SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et expérimentale
LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucléaires
BROCHARD	T	Physique (P.C.B.) (Orsay)
CABANNES	T	Mécanique générale
LESIEUR	T	Mathématiques (M.P.C.) (Orsay)
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay)
CAIRE		Géographie physique et géologie dynamique
COMOLET	T	Mécanique des fluides
CORABOEUF		Physiologie animale
DELLOUE		Physique de l'exosphère
GORENFLOT		Botanique II (Orsay)
HOUILLON		Biologie animale (P.C.B.)
JULLIEN J.		Chimie (P.C.B.)
MALGRANGE	T	Technique mathématique de la physique
OLIVIER		Anthropologie
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay)
BLANC-LAPIERRE		Physique E.N.S. (Orsay)
CHEVAUGEON	T	Botanique (Orsay)
KAHANE	T	Mathématiques (Orsay)
SAMUEL	T	Mathématiques (E.N.S. féminine)
KOURGANOFF	T	Astronomie (Orsay)
THIRY	T	Mécanique céleste

Secrétaire Général : R. POULLAIN

SOMMAIRE

Page

INTRODUCTION 1

Chapitre I -
ETUDE DE LA CINETIQUE D'OXYDATION DANS LES ATMOSPHERES COMPOSEES DE VAPEUR D'EAU ET D'HYDROGENE ET DANS L'AIR.

a) Composition des alliages 3
b) Conditions des essais 3
c) Resultats des essais 4

Chapitre II -
ETUDE DU PROCESSUS D'OXYDATION DE L'ALLIAGE DE FER A 0,075 % D'ARSENIC.

a) Examen micrographique des couches de protoxyde 7
b) Examen micrographique et autoradiographique des couches enrichies 8
c) Etude quantitative de l'enrichissement en arsenic 10

1 - Méthode 10
2 - Répartition de l'arsenic à l'interface 11
3 - Cinétique de l'enrichissement 13

Chapitre III -
ETUDE DU PROCESSUS D'OXYDATION DES ALLIAGES DE FER A 0,092 % DE P.

a) Examen micrographique 15
b) Etude quantitative de l'enrichissement en phosphore 18
c) Examen aux rayons X des pellicules d'oxyde 21

Chapitre IV -
VERIFICATION PHYSICO-CHIMIQUE ET DISCUSSION DES OBSERVATIONS.

a) Etude physico-chimique de l'oxydation du fer, de l'arsenic et du phosphore 25
b) Calcul des constantes paraboliques d'oxydation 27
c) Mécanisme de l'oxydation des alliages de fer à faible teneur en phosphore 34

1 - Oxydation à 800° C 34
2 - Oxydation à 1000° C 36

Chapitre V -
ETUDE DE LA DESULFURATION AU COURS DE L'OXYDATION D'UN ALLIAGE DE FER A 0,001 % S*.

a) Mode opératoire 41
b) Résultats des essais 43
c) Interprétation des observations 45

CONCLUSIONS 47

BIBLIOGRAPHIE 49

ANNEXE - FIGURES

A MES PARENTS,

A MON EPOUSE,

En témoignage d'affection et de reconnaissance.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549214_0020

Avant-propos

Cette étude a été effectuée à l'INSTITUT DE RECHERCHES DE LA SIDERURGIE à St-GERMAIN-EN-LAYE.

Je prie les Directeurs, Messieurs M. ALLARD et Ch. CRUSSARD, de trouver ici l'expression de mes remerciements.

Je tiens à exprimer une profonde reconnaissance à Monsieur J. BENARD, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de PARIS, pour l'attention avec laquelle il m'a conseillé dans mon travail.

Je remercie vivement les membres du département "Utilisation des Radioéléments", notamment Monsieur KOHN, pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

Que les membres des différents autres départements, notamment ceux de la "Physique", trouvent ici l'expression de ma gratitude pour leur concours généreux.

INTRODUCTION

L'affinité pour l'oxygène des éléments alliés dans les aciers est différente de celle du fer. Elle est moins élevée pour les éléments plus nobles (par ex. : le cuivre, l'arsenic, l'étain, le nickel) et plus élevée pour les éléments moins nobles (par ex. : le chrome, le silicium, l'aluminium). Les aciers sont pour cette raison sujets à une oxydation sélective, dont la conséquence est l'enrichissement en éléments alliés au voisinage de l'interface oxyde-métal.

L'arsenic s'accumule dans une couche mince de métal située au voisinage de cet interface. Cet enrichissement n'est pas trop gênant en lui-même mais, parallèlement à celui en différents éléments nobles (le cuivre, l'étain), il a une influence particulièrement néfaste sur les processus de la transformation à chaud des aciers.

Les oxydes des éléments moins nobles que le fer, qui sont insolubles dans le protoxyde de fer, s'accumulent dans la couche d'oxyde, modifiant ainsi sa composition, son aspect morphologique et la vitesse de l'oxydation de l'acier.

De nombreux auteurs ont étudié l'enrichissement de divers éléments nobles ainsi que son influence sur la transformation et l'utilisation des aciers (réf. 1 à 12 et 16). Rares sont ceux qui ont fait des observations relatives à l'enrichissement en phosphore (réf. 15 à 17). Les données bibliographiques sont peu complètes, notamment en ce qui concerne l'étude intrinsèque des phénomènes d'oxydation sélective. La comparaison des résultats des différents auteurs montre que les méthodes d'étude quantitatives utilisées, principalement les rayons X (réf. 8 à 11), le décapage superficiel et le dosage chimique (réf. 11, 12, 16 et 17) n'étaient pas très adaptées. Les résultats doivent être considérés avec prudence.

Ces raisons nous ont incité à effectuer une étude systématique du comportement de l'arsenic et du phosphore, éléments existant dans la plupart des aciers, pendant l'oxydation des alliages binaires ou quasi-binaires de fer.

Le dernier chapitre de ce travail est consacré à l'étude de l'appauvrissement superficiel en soufre au début de l'oxydation d'un alliage de fer.

I.-ETUDE de la CINETIQUE d'OXYDATION dans les ATMOSPHERES COMPOSEES de VAPEUR d'EAU et d'HYDROGENE et dans l'AIR

a). Composition des alliages

Alliage	Fer-Arsenic	Fer-Phosphore		Fer pur		
Lingot	A	B	C	D	E	F
	As 0,075 %	P 0,092 % *	1,00 %	-	-	-
	C 0,004 %	C 0,029 %	0,009 %	C 0,001 %	0,003 %	0,024 %
	O_2 0,020 %	O_2 0,001 %	0,003 %	O_2 0,022 %	0,003 %	-

* Radioisotope p^{32}.

Les alliages ont été préparés par fusion (x) sous vide dans un four à induction à partir du fer électrolytique "Plastic Metal" dont la teneur en différentes impuretés métalliques et en métalloïdes est voisine de 0,001 %. Les lingots ont été homogénéisés pendant 48 h à 1200° C sous argon purifié. Les autoradiographies effectuées sur des échantillons prélevés dans la tête et le pied des lingots ont montré l'absence de ségrégations. Par contre, nous avons observé sur les autoradiographies des échantillons prélevés dans le pied des lingots des cristaux dendritiques pauvres en phosphore et arsenic semblables à ceux observés par MM. KOHN et OLETTE dans des lingots analogues contenant du soufre. Ces cristaux étaient encore légèrement visibles après l'homogénéisation (voir les fig. 3 et 4 A).

b). Condition des essais

Nous avons déterminé la cinétique d'oxydation des alliages fer-arsenic et fer-phosphore (lingot A) et des lingots de fer pur. Les échantillons utilisés pour les essais d'oxydation étaient des cylindres (Ø 12 mm, h = 4-6 mm). Ils étaient recouverts d'une couche électrolytique de chrome (environ 40 µ d'épaisseur) sur une base et sur la surface latérale. La surface soumise à l'oxydation était polie au papier abrasif et à l'alumine puis rincée à l'eau et à l'alcool.

(x) Nous remercions M. OLETTE et M. CHAILLOU, ingénieurs au Service de Fusion de l'IRSID pour ces préparations.

L'oxydation s'effectuait dans un appareillage réalisé à l'IRSID par de BEAULIEU, CAGNET et MOREAU et dérivé de celui décrit par CHAUDRON et COLLONGUES. Le pouvoir oxydant des atmosphères était déterminé par le rapport des pressions partielles $P\,H_2O$ / $P\,H_2$ + $P\,H_2O$. L'hydrogène était saturé en vapeur d'eau par passage à travers 4 saturateurs chargés d'eau, dont la température était tenue constante à 0,05° C près. La vitesse du mélange oxydant dans le tube du four était de 2 cm/s. Cela permettait d'éviter la ségrégation thermique de la vapeur d'eau.

L'oxydation finie, les échantillons étaient retirées de la partie chaude du four et leur refroidissement était accéléré par un arrosage extérieur de l'extrémité du tube en silice.

Dans ces conditions, les couches obtenues étaient exclusivement composées de protoxyde de fer. Aucune trace de magnétite n'a été repérée à l'examen micrographique et à l'examen aux rayons X, même sur les échantillons oxydés à 800° C dans l'atmosphère avec $P\,H_2O$ /$P\,H_2$ + $P\,H_2O$ = 0,70 où d'après le diagramme de phase H_2 - H_2O - Fe - FeO - Fe_3O_4, la magnétite peut se former. De BEAULIEU, CAGNET et MOREAU ont observé en effet que la diffusion du fer à travers l'oxyde étant rapide, la magnétite n'apparaît en quantité détectable que lorsque tout le fer présent est oxydé. L'importance de l'oxydation était appréciée d'après l'augmentation de poids des échantillons au cours du traitement.

On effectuait la même préparation pour les échantillons destinés aux essais d'oxydation dans l'air à la thermobalance CHEVENARD.

c). Résultats des essais

Les courbes de cinétique obtenues sont présentées sur les fig. 1 A et 2 A, où le poids de l'oxygène absorbé (Δ m en mg O_2/cm2) est porté en ordonnée en fonction de la durée d'oxydation (t en h). Si l'on trace les courbes de cinétique en fonction de la racine carrée de la durée d'oxydation (en $s^{1/2}$) on obtient des droites sauf dans le cas de l'alliage à 0,092 % P à 800° C ; le prolongement de celles-ci ne passe pas par l'origine. Dans la partie déterminée au cours de nos expériences, elles correspondent à des expressions paraboliques du type :

$$\Delta_m = K_i\ t^{1/2} - \Delta_{mo}$$

K_1 est une constante (en mg O_2/cm2/$s^{1/2}$) exprimant la vitesse de la réaction. Elle est spécifique de l'alliage et des conditions d'oxydation.

Cette loi est caractéristique d'une oxydation dont la cinétique dépend au début d'une réaction à l'interface, et ensuite de la diffusion à travers l'oxyde, en conservant constantes les activités de l'oxygène et du fer dans le protoxyde aux interfaces gaz-oxyde et oxyde-métal, où l'équilibre des phases présentes est approché. D'après de BEAULIEU, CAGNET et MOREAU, le processus à l'interface est l'absorption de l'oxygène sur la surface extérieure du protoxyde. Nous n'avons pas pu préciser cette partie de la cinétique d'oxydation, la méthode thermogravimétrique utilisée n'étant pas assez sensible. L'augmentation du poids des échantillons étant très faible (quelques mg), la petite quantité d'oxygène fixée sur la couche de protection des échantillons ne peut plus être négligée comme elle l'est dans la partie parabolique.

Les trois alliages étudiés ont des cinétiques d'oxydation différentes. A 1000° C, l'alliage contenant du phosphore s'oxyde le plus rapidement ; puis viennent l'alliage fer-arsenic et le fer pur. Les vitesses d'oxydation de ces deux derniers métaux se classent dans le même ordre lors de l'oxydation à 800° C. La légère différence de cinétique se traduit aux deux températures par le fait que la couche de protoxyde est en moyenne plus épaisse sur les échantillons en métal contenant de l'arsenic que sur ceux en fer pur, lorsque la diffusion à travers l'oxyde devient le phénomène déterminant la cinétique.

L'aspect des courbes sur la figure 2 A montre que l'oxydation de l'alliage fer 0,092 % P est sensiblement ralentie lorsque la couche de protoxyde atteint une épaisseur déterminée, par suite d'une modification de la couche d'oxyde liée au mécanisme de sa croissance.

Les essais d'oxydation à 800° C de cet alliage dans l'air ont été effectués à la thermobalance CHEVENARD à enregistrement continu du poids d'oxygène absorbé par les échantillons. Les courbes de cinétique obtenues montrent une oxydation sensiblement plus lente des alliages de fer contenant du phosphore que celle d'un alliage à 0,024 % C (fig. 2 C) ou du fer pur. L'oxydation de ceux-ci suit une loi parabolique simple du type :

$$\Delta_m = K_i \quad t^{1/2}$$

Cette loi a été observée par de nombreux auteurs (par exemple : DAVIES, SIMNAD et BIRCHENALL, PAIDASSI) pour l'oxydation du fer pur à l'air calme, où la diffusion à travers la couche de calamine composée principalement par du protoxyde de fer détermine l'oxydation.

Par contre, l'oxydation des alliages contenant du phosphore se traduit par une courbe composée de tronçons de droites de plus en plus parallèles à l'axe des temps, raccordés par des changements nets de pente. Cette cinétique ne peut être mise en liaison avec aucun des mécanismes d'oxydation connus. Elle est la conséquence, comme nous le verrons plus tard, des interruptions du flux de diffusion à travers l'oxyde.

Les essais d'oxydation à 1000° C à l'aide de la thermobalance CHEVENARD effectués sur les alliages des lingots B, E et F, ont montré que des décollements partiels de la pellicule d'oxyde du métal sous-jacent, diminuant la vitesse globale de l'oxydation des échantillons, s'effectuaient déjà à partir des premiers instants de l'oxydation.

Ces décollements, qui ne permettaient pas d'obtenir des courbes de cinétiques reproductibles, se produisaient aussi si les échantillons soumis à l'oxydation étaient (plaquettes 10 x 20 x 1 mm) polis électrolytiquement. Ils se produisaient plus fréquemment à l'oxydation du métal contenant 0, 092 % P et 0, 029 % C qu'à l'oxydation de fer pur ou de l'alliage de fer à 0, 024 % C. En outre, les pellicules d'oxyde, obtenues par l'oxydation du fer contenant du phosphore, étaient sensiblement moins compactes et plus fragiles. Cette fragilité résulte, comme nous le verrons plus tard, de la présence d'une phase riche en phosphore aux joints des grains de l'oxyde au voisinage de la surface du métal.

2. - ETUDE du PROCESSUS d'OXYDATION de l'ALLIAGE de FER à 0, 075 % d'ARSENIC

a). Examen micrographique des couches de protoxyde

L'examen a été effectué sur des échantillons enrobés dans la bakélite, découpés suivant un plan perpendiculaire à la couche de protoxyde et polis à l'alumine. La couche de protoxyde a une épaisseur régulière (si l'on ne tient pas compte du profil dentelé de la face extérieure) et une structure à grains basaltiques dont la largeur est du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche fig. 4 B. A l'observation micrographique, le protoxyde apparaît poreux, mais ces défauts de compacité se sont produits au cours de la préparation des échantillons, particulièrement au polissage à l'alumine (x). En effet, les épaisseurs calculées à partir du poids volumique du protoxyde de fer γ = 5, 7 g/cm3, correspondant, d'après MARION, au protoxyde de fer compact, sont en bon accord avec les épaisseurs déterminées au microscope. Les rapports des valeurs calculées aux valeurs mesurées se situent dans l'intervalle 0, 96 à 1, 04, qui correspond à peu près à l'intervalle d'erreur de la méthode thermogravimétrique utilisée pour l'étude de la cinétique.

Une petite zone de porosité existe aux bords des échantillons. Un écoulement du protoxyde au-delà de la couche de chrome est visible lorsque son épaisseur dépasse environ 500 μ .

La régularité de l'interface protoxyde-métal est sensiblement plus élevée lors de l'oxydation à 1000° C.

Les couches de protoxyde, tout en étant adhérentes au métal à la température d'oxydation, peuvent être décollées de celui-ci à la température ambiante. Les figures 8 et 9 présentent la surface du métal qu'on obtient ainsi. Après l'oxydation à 1000° C, l'interface côté métal est plan . Trois réseaux de joints de grains y apparaissent. Après oxydation à 800° C, la surface du métal est irrégulière. On peut y apercevoir le réseau des joints des grains du métal et des particules ayant souvent une forme géométrique allongée. On a vérifié au microanalyseur électronique que les plages comprenant ces particules ne diffèrent pas au point de vue teneur en arsenic du métal environnant.

(x) Le protoxyde apparaît sensiblement plus compact, si on effectue le polissage au diamant.

L'aspect du protoxyde formé sur les échantillons en fer pur était semblable.

On peut voir sur les figures 4 B et 5 que la base non oxydée des échantillons est concave, elle est déplacée vers l'oxyde par rapport au bord chromé. La déformation est d'autant plus nette que l'épaisseur de la couche de protoxyde est plus importante par rapport à celle du métal non oxydé. Elle apparaît aussi sur les échantillons en alliage fer phosphore oxydés dans des conditions semblables.

Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer le mécanisme de l'élimination des lacunes formées sur la surface du métal par le passage des atomes de fer dans l'oxyde. D'après CAGNET et MOREAU, elles sont résorbées par le métal et s'éliminent sur les défauts structuraux. BIRCHENALL et VERMILEA proposent leur élimination par fluage de la couche d'oxyde. Nos observations paraissent montrer que, sur les échantillons où l'oxydation est asymétrique, elles sont en partie résorbées par le métal, diffusent à travers celui-ci et s'éliminent sur le côté des échantillons opposé à la couche épaisse d'oxyde. Elles contribuent ainsi à un transport de matière dans le sens opposé et à la déformation des échantillons.

Il est aussi possible que la déformation des échantillons soit le résultat du fluage du métal, attiré par la couche moins plastique d'oxyde, par rapport à la couche de chrome.

b). Examen micrographique et autoradiographique des couches enrichies

Les autoradiographies des échantillons oxydés montrent l'existence d'une couche riche en arsenic à l'interface protoxyde métal, fig. 3 A et 4 A. Cette couche est également révélée par une attaque micrographique convenable. Elle est séparée du métal de base par un joint nettement visible sur les échantillons oxydés à 1000° C (fig. 7), et par un bord un peu moins marqué sur ceux oxydés à 800° C (fig. 6). Son épaisseur est sensiblement régulière le long de l'interface, on observe cependant des variations faibles en épaisseur entre les différents grains existant à la température d'oxydation. Des pénétrations de métal riches en arsenic existent le long des joints des grains. Elles sont particulièrement importantes sur les échantillons oxydés à 1000° C (sur un échantillon oxydé 3 h à 1000° C et 70 % de vapeur d'eau, la couche de protoxyde a une épaisseur de 360 μ, l'épaisseur moyenne de la couche enrichie est 11 μ et la pénétration la plus profonde repérée est de 60 μ). La diffusion intergranulaire de l'arsenic dans le fer est donc particulièrement rapide à cette température par rapport à la diffusion en volume.

Par l'oxydation à l'air calme, il se forme des couches enrichies de façon semblable. Lorsque l'on effectue l'oxydation à 800° C, la régularité de la couche enrichie varie suivant les différents grains de ferrite (fig. 10 A) et peut, par endroits, être discontinue à l'examen micrographique (fig. 10D).

Par contre, après oxydation à 1000° C et aux températures supérieures, la couche enrichie est continue et a une épaisseur régulière.

D'après WAGNER, le critère de la tendance à la formation d'un interface oxyde-métal plan pendant l'oxydation est le suivant

$$\frac{N_A}{1-N_A} \quad \frac{D'/V'}{D''/V''} > 1$$

N_A - fraction molaire de l'élément moins noble (dans notre cas le fer) dans le métal à l'interface,

V' - volume molaire de l'alliage,

D' - coefficient d'interdiffusion dans le métal à côté de l'interface (dans la couche enrichie),

V'' - volume molaire de l'oxyde,

D'' - coefficient d'autodiffusion du fer dans l oxyde.

Le profil de l'interface métal-oxyde dépend donc des conditions de l'oxydation. Il est plan si l'interdiffusion dans le métal au voisinage de l'interface est relativement rapide par l'apport à l'autodiffusion du fer dans l'oxyde.

Une attaque micrographique très énergique, à l'acide picrique, additionné d'acide chlorhydrique pour faire cesser la passivation, révèle les joints des grains dans la couche enrichie. Ceux-ci sont basaltiques sur les échantillons oxydés à 1000° C. Ils existent à la température de l'oxydation et il servent de germes à la transformation du métal austénitique voisin lors du refroidissement de l'échantillon. Sur les échantillons oxydés à 800° C, les joints des gros grains de ferrite pénètrent jusqu'à l'interface oxyde-métal. Aucune polygonisation ou disparition de joints des grains dans la couche de métal proche de l'interface n'a été observée.

c). Etude quantitative de l'enrichissement en arsenic

1. Méthode

La répartition de l'arsenic au voisinage de l'interface oxyde-métal a été déterminée en utilisant une technique basée sur l'utilisation de l'isotope radioactif de l'arsenic ^{76}As (période 26 heures). Sur des échantillons oxydés dans un mélange vapeur d'eau - hydrogène, puis irradiés dans un réacteur nucléaire pendant 3 ou 6 jours, on effectuait une dissolution de couches successives (de métal ou de protoxyde) par attaque anodique dans des conditions soigneusement contrôlées pour être reproductibles.

L'épaisseur des couches dissoutes était déterminée par pesée des échantillons.

Le bain de dissolution utilisé était composé de 52 % d'anhydride acétique pur et de 48 % d'acide perchlorique de densité 1,60 g/cm3. Il a été choisi afin d'éviter les perturbations qui pourraient résulter du comportement de l'arsenic pendant la dissolution anodique à cause de sa nature électrochimique qui est sensiblement différente de celle du fer (il est plus électropositif que le fer ferreux, il se dépose par conséquent à la cathode dans les solutions acides aqueuses avant le fer et peut se dégager en formant AsH_3). En outre, cette solution permettait le polissage du métal et de l'oxyde.

La teneur en arsenic de chaque solution était ensuite déterminée d'après la mesure de l'activité des échantillons obtenus par précipitation de l'arsenic en utilisant le sulfure de molybdène (MoS_3) comme entraîneur. Les étalons de comparaison étaient des précipités préparés de façon identique à partir de l'alliage de base contenant 0,075 % As.

Une étude détaillée des conditions d'utilisation de la méthode (x) a permis de préciser les points suivants :

a) Au cours de la dissolution dans le bain utilisé, aucun dégagement d'hydrure d'arsenic (AsH_3) n'a lieu, et le dépôt de l'arsenic à la cathode est négligeable. Par contre, le dégagement de AsH_3 a lieu si l'on effectue la dissolution dans un bain composé d'acide chlorhydrique à 3,3 N.

b) Le profil de la surface de l'échantillon soumise à la dissolution ne varie pas sensiblement au cours des essais successifs.

(x) Voir F. VODOPIVEC, Etude du comportement de l'arsenic au cours de l'oxydation d'un alliage de fer faiblement allié en cet élément. Rapport intérieur de l'IRSID.

c) Le taux de précipitation de l'arsenic au cours de la précipitation est au moins 98 % ; aucune trace de fer (qui est également légèrement radioactif) n'est entraînée dans le précipité.

d) L'erreur d'étalonnage due à l'hétérogénéité de l'alliage de base est négligeable. En effet, la variation de la teneur en arsenic des échantillons prélevés dans différentes parties du lingot est au maximum 6 %.

e) L'ensemble des résultats obtenus montre que cette méthode permet de doser 10^{-2} γ d'arsenic avec sûreté dans des prélèvements de fer d'un poids de 1 mg environ.

Les résultats obtenus en utilisant cette méthode ont été vérifiés par des mesures ponctuelles effectuées au microanalyseur électronique de CASTAING. L'accord entre les deux méthodes est bon, compte tenu des conditions différentes de leur application (voir la fig. 11 A).

2. Répartition de l'arsenic à l'interface

Le tableau suivant rapporte les résultats relatifs au dosage de l'arsenic dans le protoxyde.

	Dissolution de	Activité imp/mn/mg		% As
Oxydation 8 h à 800° C sous 70 % H_2O	Interface côté oxyde : 1e couche *	55	32 **	0,001
	2e	3	3	-
	3e	4	3	
	Interface côté métal 1e couche		49500	1,92
	métal de base	3640	1930	0,075
Oxydation 4 h à 1000° C sous 70 % H_2O	Interface côté oxyde : 1e couche	15		0,002
	2e	-		-
	3e	-		-
	Interface côté métal 1e couche	10850		1,42
	métal de base	575		0,075

* Le poids des couches dissoutes était d'environ 1 mg.

** Comptage après 24 h.

Il n'y a aucune activité due à l'arsenic dans la pellicule d'oxyde, sauf une très faible quantité dans la première couche située au voisinage immédiat de l'interface oxyde-métal. On peut penser qu'elle est due à des particules métalliques arrachées lors du décollement et restées collées sur la face intérieure du protoxyde.

Les courbes de répartition de l'arsenic dans la couche enrichie sont présentées sur la fig. 11. Elles montrent que la teneur en arsenic ainsi que l'épaisseur de la couche enrichie augmentent au cours de l'oxydation aussi bien à 800° C qu'à 1000° C. La répartition de l'arsenic est cependant sensiblement différente. Cette différence, qui est en rapport avec les différences dans l'aspect micrographique des couches, s'explique par le mécanisme de leur formation.

Lorsque l'oxydation s'effectue à 800° C (en phase α) où l'arsenic demeure en solution solide dans la ferrite, les courbes de répartition ont la forme régulière des courbes de diffusion en phase homogène.

Lorsque l'oxydation s'effectue en phase γ (à 1000° C), l'enrichissement en arsenic atteint rapidement une valeur telle que l'austénite se transforme en ferrite dans la zone externe de la couche enrichie. Dans ce cas, on a la répartition indiquée par les courbes en tirets correspondant à des courbes de diffusion dans un système de solubilité limitée. Celles-ci représentent plus correctement, comme le montrent les essais à la microsonde (fig. 11 A), la répartition réelle que les courbes expérimentales en traits pleins. Celles-ci ont été, en effet, déterminées sur une surface comprenant de nombreux grains, où la couche enrichie n'a pas la même épaisseur et les valeurs expérimentales obtenues par dissolution correspondent par conséquent à des valeurs moyennes. Celles-ci sont, d'autre part, sujettes aux erreurs dues au déplacement imparfaitement plan de la surface du métal pendant la dissolution.

En effet, l'examen micrographique montre que la variation brusque de la teneur en arsenic se situe à l'endroit du joint visible au microscope, correspondant à la limite entre la ferrite riche en arsenic et l'austénite à la température d'oxydation. La teneur de 1,55 % As à cette limite est en bon accord avec la limite du domaine $\alpha + \gamma$, côté ferrite du système binaire fer-arsenic établi par SAWAMURA et ses collaborateurs.

Au début de l'oxydation, l'enrichissement s'accroît rapidement ; par la suite, son augmentation est moins rapide tout en restant cependant sensible. Il est plus important, pour des couches d'oxyde de même épaisseur, après oxydation à 800° C qu'après oxydation à 1000° C.

Les courbes de répartition après l'oxydation à 1000° C montrent que la diffusion de l'arsenic dans l'austénite est à cette température sensiblement plus lente que dans la ferrite.

3. Cinétique de l'enrichissement

La couche enrichie croît en épaisseur comme TCHAIKA l'a déjà montré, suivant une loi parabolique (fig. 12). Cette loi est semblable à celle de l'oxydation :

$$e = K \cdot \sqrt{t + Ko}$$

e = épaisseur en cm
K = constante en $cm/s^{1/2}$, caractéristique pour les conditions d'oxydation
t = temps en secondes
Ko = constante

L'épaisseur de la couche est proportionnelle au poids d'oxygène absorbé (ou à l'épaisseur du protoxyde) (fig. 13), après une période transitoire au début de l'oxydation. Cette proportionnalité n'existe évidemment que dans le cas où l'adhérence de l'oxyde au métal est maintenue au cours de l'oxydation et la croissance des deux couches dépend uniquement de la diffusion.

La teneur maximale en arsenic de la couche enrichie augmente, à une température déterminée, avec la vitesse d'oxydation.

Oxydation 24 h °C atmosphère	Epaisseur* protoxyde (a)	Couche* enrichie (b)	Teneur moyenne **	Rapport (a)/(b)	Taux d'enrichissement moyen***
1000°C 84% vap. eau	1900 µ	37 µ	2,2 % As	52	29
70% vap. eau	1260 µ	28,5 µ	1,9 % As	45	25
57,6% vap. eau	990 µ	25,4 µ	1,7 % As	39	23
800°C air calme	580 µ	8 µ	3,1 % As	73	41
70 % vap. eau	400 µ	9,5 µ	1,8 % As	42	24
57,6 % vap. eau	270 µ	7 µ	1,5 % As	36	20

* déterminée au microscope
** calculée en admettant que tout l'arsenic provenant du métal oxydé est accumulé dans la couche enrichie
*** rapport : teneur moyenne de la couche enrichie, teneur dans le métal de base.

Nous n'avons pu trouver aucune solution analytique de la deuxième loi de diffusion de FICK appliquée à un système de coordonnées se déplaçant à une vitesse qui est fonction du temps.

WAGNER a étudié analytiquement un problème semblable (enrichissement en platine à l'interface au cours de l'oxydation d'un alliage de nickel). L'expression analytique qu'il a déduites'avère inapplicable lorsque l'enrichissement s'effectue à partir d'une teneur en élément noble peu élevée dans le métal de base soumis à l'oxydation.

3. - ETUDE du PROCESSUS d'OXYDATION des ALLIAGES de FER à 0,092 et 1 % de P

a). Examens micrographiques et autoradiographiques

Ces examens ont été effectués sur des échantillons enrobés de bakélite découpés à la meule diamantée suivant un plan perpendiculaire à la couche d'oxyde et polis au diamant. Au cours des premiers essais, on s'était en effet aperçu que certaines des phases présentes dans l'oxyde semblaient réagir avec l'eau au cours du polissage à l'alumine.

Oxydation à 800° C

Les couches d'oxyde obtenues par l'oxydation dans l'hydrogène humide sont composées de deux sous-couches : une couche externe de protoxyde de fer compact et une couche adhérant au métal, sensiblement moins épaisse. Les deux sous-couches sont séparées par une fissure longitudinale sur la presque totalité de l'interface commun. La couche interne est biphasée et généralement légèrement poreuse (voir les fig. 14 A, 15 A et 15 B). Elle est enrichie en phosphore comme le montrent les autoradiographies (voir les fig. 16 A et 16 B). Des plages d'une seconde phase sont visibles aux joints des grains d'oxyde (fig. 14 C), des particules isolées de ce même constituant sont dispersées dans la matrice plus claire de protoxyde de fer. D'après l'examen aux rayons X, cette phase a été identifiée comme étant du phosphate ferreux.

L'oxydation est moins avancée aux endroits où le phosphate ferreux recouvre la surface du métal (fig. 14 E), ce qui indique que celui-ci est moins perméable à la diffusion que le protoxyde de fer. Le profil de l'interface oxyde-métal est très irrégulier. Le phosphate ferreux existe aussi dans les granules d'oxyde présents dans le métal au voisinage immédiat de l'interface.

La fissure entre les deux couches, visible à l'examen micrographique, s'est produite probablement au refroidissement de l'oxyde. Les amorces de la séparation, qui existaient probablement déjà à la température d'oxydation, sont, semble-t-il, liées au mécanisme de la croissance de la couche d'oxyde en épaisseur.

Lors de l'oxydation à l'air, la calamine est composée d'une couche d'hématite à l'interface oxyde-gaz, d'une couche intermédiaire de magnétite et d'une couche de protoxyde de fer séparée du métal par la couche biphasée. Cette dernière, qui est très mince, est généralement plus poreuse que dans le cas de l'oxydation dans l'hydrogène humide. Elle est adhérente au métal mais elle est séparée de la couche de protoxyde par une fissure longitudinale analogue à celle qu'on a observée sur les échantillons oxydés dans l'hydrogène humide.

Dans le cas de l'oxydation du fer pur, où l'oxyde demeure adhérent au métal, la couche de protoxyde croissant par diffusion du fer vers l'extérieur occupe, d'après PAIDASSI, 95 % de l'épaisseur totale, le reste étant occupé par la magnétite et l'hématite. Ce rapport est sensiblement moins élevé dans les couches d'oxyde formées par l'oxydation de l'alliage fer 0,092 % P, cela témoigne que la diffusion du fer vers l'extérieur de la couche d'oxyde, et de ce fait même, la vitesse de l'oxydation, sont ralenties.

Oxydation à 1000° C

La couche de protoxyde formée dans l'hydrogène humide est très poreuse (fig. 17 A). L'aspect des pores et la différence importante entre l'épaisseur calculée dans l'hypothèse d'une couche compacte et celle déterminée au microscope (atteignant 16 % sur un échantillon oxydé 24 h à 70 % de vapeur d'eau) montrent bien que ces pores se sont formés pendant l'oxydation et ne résultent pas de conditions défectueuses de polissage des échantillons. Les pores situés au voisinage de l'interface ont une forme irrégulière (fig. 17 C) et ont une dimension moyenne plus petite que les pores situés à une plus grande distance de cet interface ; ces derniers ont également une forme plus régulière et plus ronde. La dimension des grains de protoxyde augmente aussi à partir de l'interface vers la surface externe. Leurs joints sont rarement marqués par une phase de nature différente, comme c'est le cas après oxydation à 800° C. Cependant, cette phase est présente dans les globules d'oxyde existant dans le métal au voisinage de l'interface.

L'autoradiographie de cet échantillon (fig. 17 B) montre un enrichissement important en phosphore sur les bords chromés de l'échantillon. Le noircissement au voisinage de l'interface fer-oxyde est faible ; mais il est nettement visible sur l'autoradiographie originale. Plusieurs échantillons chromés oxydés pendant 24 h ont donné des autoradiographies semblables. Comme dans le cas des échantillons en alliage fer-arsenic, la base non oxydée de l'échantillon est devenue concave.

L'aspect macrographique du protoxyde est semblable après une oxydation de 4 h On voit cependant qu'au voisinage de l'interface et particulièrement dans les régions voisines des bords de l'échantillon, les joints des grains de protoxyde sont plus souvent marqués avec la nouvelle phase que sur la fig. 17 C. L'autoradiographie de cet [illegible] montre un noircissement en phosphore irrégulier Le noircissement est faible au milieu de l'interface et s'accroît vers les bords.

L'aspect des autoradiographies des échantillons chromés nous a conduit à effectuer des essais sur des échantillons où la surface entière non chromée était soumise à l'oxydation. L'aspect macrographique de l'oxyde obtenu est semblable (fig 19 A), mais un fort enrichissement en phosphore existe le long de l'interface oxyde-métal (fig. 19 B) et sur les fils de soutien de l'échantillon en alliage fer-chrome (RNC) emprisonnés par l'oxyde au cours de sa croissance. On voit aussi sur l'autoradiographie originale des taches correspondant aux [illegible] ce noircissement est très faible beaucoup plus faible que le noircissement correspondant au métal de base. Il semble que ce noircissement corresponde à un dépôt local riche en phosphore et non pas à un entraînement de particules radioactives au cours du polissage.

La phase riche en phosphore, rarement visible sur les échantillons chromés, oxydés dans les mêmes conditions, apparaît nettement aux joints des grains de protoxyde des échantillons non chromés dans la zone voisine de l'interface (fig. 19 C) ; cette phase existe aussi dans les globules d'oxyde situés dans le métal au voisinage de ce même interface. Elle est composée d'un eutectique fin, de couleur gris-bleu et de lamelles plus sombres que le protoxyde environnant (fig. 19 D). Les joints des grains marqués par cette phase débouchent souvent dans les pores. Cette phase apparaît plus nettement dans un échantillon à 1 % P oxydé dans les mêmes conditions ; elle existe en effet en grande quantité aussi bien aux joints des grains qu'à l'interface où elle remplit entièrement des avancées dans le métal (fig. 20 A).

L'aspect eutectique de la matrice et les lamelles sombres présentes dans cette phase apparaissent nettement sur la fig. 20 B. On distingue également de nombreux granules blancs de métal au sein de la matrice eutectique.

Nous avons oxydé à 1000° C un échantillon composé d'une lamelle en alliage à 0, 092 % P soudée entre deux parties en fer pur. L'autoradiographie de cet échantillon montre un léger noircissement [illegible] le long de l'interface protoxyde-métal (fig. 21 A et B). L'examen macrographique montre que cette zone est très poreuse (fig. 21 A).

Enfin, à titre de comparaison, des essais d'oxydation ont été effectués sur des échantillons d'un alliage sans phosphore contenant 0, 024 % C. Les couches de protoxyde obtenues étaient compactes (les pores étaient très peu nombreux). On peut donc penser que la présence de la phase enrichie en phosphore liquide à la température d'oxydation est susceptible de provoquer la formation d'une couche de protoxyde de fer poreux au cours de l'oxydation à 1000° C dans des atmosphères composées de vapeur d'eau et d'hydrogène.

Lorsqu'on oxyde à l'air l'alliage fer 0, 092 % P à 1000° C, ou au dessus de cette température, la phase eutectique marque les joints des grains de protoxyde et se rassemble à certains endroits de l'interface (fig. 22 A et B). Par contre, sur les échantillons en alliage à 1 % P, elle forme une couche continue, marque les joints des grains et forme des globules apparemment isolés dans le protoxyde. L'examen d'un échantillon oxydé à 1200° C met en évidence des dendrites de protoxyde de fer à l'intérieur de cette phase liquide à la température d'oxydation (fig. 24). Ces dendrites, formées par solidification primaire de la phase liquide lors du refroidissement lent, ont réagi par la suite avec l'eutectique en donnant une phase grise d'aspect semblable à celui des lamelles observées sur les différents échantillons oxydés à des températures moins élevées. De nombreux granules blancs de métal pur existent dans la matrice eutectique. Mais aucune phase particulière n'a jamais été observée à l'intérieur de la magnétite.

Les essais d'oxydation de plus longue durée ont donné des couches d'oxyde dont les strcutures montraient une oxydation perturbée par les décollements. Ces couches étaient difficiles à préparer pour l'examen micrographique par suite de leurs très grandes fragilité et porosité.

b). Etude quantitative de l'enrichissement en phosphore

Le tableau suivant donne les compositions de la sous-couche externe et interne (biphasée) d'un échantillon en alliage à 0, 092 % P oxydé 24 h à 800° C sous 70 % de vapeur d'eau, obtenues par une analyse chimique globale de ces sous-couches :

	P	Fe	FeO*	P_2O_5 **	$Fe_3(PO_4)_2$ **
	Valeurs dosées		Valeurs calculées		
Sous-couche externe	0, 054 %	75, 3 %	99, 3 %	0, 12 %	0, 3 %
Sous-couche interne	0, 66 %	75, 0 %	98, 7 %	1, 50 %	3, 8 %

* Valeurs calculées en admettant la composition $Fe_{0,91}O$ (protoxyde contenant 76, 1 % Fe)

** Valeurs calculées en admettant la composition stœchiométrique.

On peut penser que le phosphore trouvé dans la couche externe résulte des difficultés de séparation correcte entre les sous-couches.

Nous avons effectué des dissolutions des couches successives de métal et d'oxyde dans des conditions semblables à celles utilisées pour l'étude de l'enrichissement en arsenic, sur un échantillon en alliage à 0, 092 % P oxydé dans les mêmes conditions que celui des fig. 17 A et B. Le phosphore a été dosé dans les solutions obtenues par mesure de l'activité des échantillons obtenus par précipitation, utilisant le phosphomolybdate d'ammonium comme entraîneur. Cet essai a permis d'établir les points suivants :

1. Le protoxyde de fer situé dans la partie externe de la couche d'oxyde contient au plus 0, 002 % P (limite de la sensibilité de la méthode de détermination à cause de la relativement faible activité de l'alliage).

2. L'oxyde situé au voisinage du métal est enrichi en phosphore, le taux de l'enrichissement à l'interface atteignant environ six fois la teneur du métal de base. L'épaisseur de la couche d'oxyde où la teneur moyenne en phosphore est plus élevée que celle du métal de base est environ 20 μ .

La porosité de l'oxyde et l'irrégularité de l'interface n'ont probablement pas permis de dissoudre des couches d'épaisseur régulière, les constatations du deuxième paragraphe doivent être considérées, par conséquent, avec prudence. D'autre part, l'aspect morphologique de l'oxyde indique que cette méthode n'est pas adaptée pour l'étude quantitative de ses différents constituants, mais que le microanalyseur électronique est par contre l'outil particulièrement adapté. Nous l'avons, pour cette raison, utilisé pour examiner un échantillon

en alliage à 1 % P oxydé 24 h à 1000° C sous 70 % de vapeur d'eau, où les différentes phases existent en quantité et sous des grosseurs suffisantes pour que les résultats du dosage soient sûrs et reproductibles. Le tableau suivant présente les résultats obtenus :

	P	Fe	P_2O_5 *	FeO **
	Valeurs dosées		Valeurs calculées	
Protoxyde de fer	-	76,7 % ***	-	100 %
Phase eutectique (phase foncée)	16,5 %	47,1 %	38,5 %	61,4 %
Lamelles grises	7,4 %	65,4 %	16,4 %	84,5 %
Points brillants	fer pur			
Granules d'oxyde dans le métal : composition semblable à la phase eutectique				

* Valeurs calculées en admettant la composition stoechiométrique

** Valeurs calculées en admettant la composition $Fe_{O,91}O$ (protoxyde contenant 76,1 % Fe)

*** Cette phase, dont on a admis qu'elle correspondait à 76,1 % Fe, a été prise comme étalon pour la teneur en fer des autres phases. L'erreur de dosage résultant de cette supposition est inférieure à la sensibilité du microanalyseur

Les indications dans le tableau sont relatives à l'aspect des phases dans la fig. 20 B.

Le microanalyseur ne permet pas de doser l'oxygène. L'exactitude de l'examen quantitatif est confirmée par le fait que la somme des teneurs calculées en protoxyde de fer et anhydride phosphorique, seuls composés présents, s'approche de 100 %. Les diverses analyses faites au microanalyseur ont donné les mêmes valeurs pour les teneurs en fer et en phosphore de l'eutectique, quelle que soit la plage analysée (sommets des avancées dans le métal, niveau des sommets des avancées de métal, plages d'eutectique entourées par le protoxyde).

La phase eutectique est à la température de l'oxydation composée de protoxyde de fer et de phosphate ferreux. En se basant sur les teneurs dans le tableau précédent, on peut calculer sa composition : environ 95 % $Fe_3(PO_4)_2$ et 5 % FeO. Les teneurs en fer et en phosphore des lamelles

grises correspondent à un composé complexe de composition $Fe_3(PO_4)_2$ $7FeO$.

La couche de métal proche de l'oxyde est appauvrie en phosphore (fig. 25). Les avancées de métal dans l'oxyde contiennent environ 0, 3 % P.

c). Examen aux rayons X des pellicules d'oxyde

Des diagrammes de diffraction DEBYE-SCHERRER ont été effectués sur les surfaces internes (interface métal-oxyde) et externes (interface oxyde-gaz) des pellicules d'oxyde, au moyen d'une chambre Philips Ø 114 mm à anticathode en cobalt.

Pour pouvoir interpréter les diagrammes obtenus, nous avons été obligés de préparer le diagramme étalon correspondant au phosphate ferreux $Fe_3(PO_4)_2$. En effet, dans le fichier ASTM à notre disposition, existe seulement le diagramme du phosphate ferreux hydraté $Fe_3(PO_4)_2 . 8 H_2O$.

Le composé a été préparé par recuit durant 24 h à 950° C d'un mélange stœchiométrique d'oxyde ferreux saturé en fer et P_2O_5 purs en poudre enfermés dans une capsule en fer Armco, dans une atmosphère d'argon purifié. Le produit préparé contenait (d'après le dosage chimique) 47, 7 % de fer ferreux et 47, 9 % de fer total ; le phosphate ferreux stœchiométrique contient 46, 9 % de fer.

Deux préparations ont été effectuées parallèlement. Leur examen aux rayons X a donné des diagrammes identiques, composés de très faibles raies de fer α et de protoxyde de fer, et de nombreuses raies (36) que nous avons attribuées au phosphate ferreux $Fe_3(PO_4)_2$. Ces raies ont été retrouvées (voir le tableau suivant) dans les pellicules d'oxyde examinées, le fer α décelé dans les poudres examinées provient du léger excès de fer présent dans le mélange. La présence d'oxyde ferreux libre résulte probablement du manque d'anhydride phosphorique par suite de l'humidité absorbée avant la pesée.

Les résultats de l'examen des pellicules d'oxyde sont les suivants :

Oxydation	Alliage de fer à	Constituants décelés aux rayons X	
		Surface externe	Surface interne
24 h, 800° C 70 % vap.d'eau	0,092 % P	Protoxyde de fer	Protoxyde de fer Traces de fer α
24 h, 1000° C 70 % vap.d'eau	0,092 % P	Protoxyde de fer	Protoxyde de fer Traces de fer α
5 h, 800° C air	1 % P	Fe_2O_3, Fe_3O_4 Traces de protoxyde de fer	$Fe_3(PO_4)_2$ Protoxyde de fer Traces de fer α Raies non identifiées
20 mn, 1200° C air	1 % P	Fe_3O_4 Protoxyde de fer Traces de Fe_2O_3	$Fe_3(PO_4)_2$ Protoxyde de fer Traces de fer α Raies non identifiées

Le phosphate existant dans la partie intérieure des couches d'oxyde formées sur le métal à 0,092 % P n'a pas été décelé probablement parce qu'il est présent en quantité peu élevée et a un pouvoir de diffraction faible par rapport au protoxyde.

Les autres phases décelées sont les constituants normaux formés pendant l'oxydation du fer dans l'hydrogène humide (protoxyde) ou dans l'air (protoxyde, Fe_3O_4 et Fe_2O_3).

Les raies non identifiées appartiennent vraisemblablement à la phase contenant 6,8 % de phosphore et 62,5 % de fer. Cette phase est probablement formée au refroidissement par une réaction entre les cristaux primaires de protoxyde de fer et la phase liquide, ou plus précisément avec son constituant le phosphate ferreux à 17,3 % de phosphore. Elle pourrait être un composé complexe formé de phosphate de fer, de protoxyde de fer et d'hématite comme nous l'avons indiqué dans le chapitre précédent. Sa formation doit être

probablement reliée avec le fait que le protoxyde de fer libre, constituant avec le phosphate ferreux la phase liquide à la température d'oxydation, est sursaturé en oxygène. Cet excès en oxygène provoque la formation de magnétite lors du refroidissement lent ultérieur du protoxyde pur.

Le fer α repéré dans les parties intérieures des couches d'oxyde correspond au métal arraché lors du prélèvement des échantillons et aux particules de métal visibles dans l'eutectique (voir la fig. 20 B).

D'après l'examen au microanalyseur électronique, il ne semble pas qu'il existe, dans ces granules, des impuretés pouvant augmenter sensiblement la résistance du fer à l'oxydation. Leur formation pourrait résulter de l'irrégularité de la progression de la surface d'oxydation.

4. - VERIFICATION PHYSICO-CHIMIQUE et DISCUSSION DES OBSERVATIONS

a) Etude physico-chimique de l'oxydation du fer, de l'arsenic et du phosphore

Nous allons examiner l'oxydation du fer, de l'arsenic et du phosphore supposés être à l'état élémentaire pur et appliquer les conclusions aux alliages de ces éléments.

L'oxydation de ces éléments s'effectue d'après les réactions suivantes :

$$2\,Fe + O_2 \rightleftharpoons 2\,FeO \quad (1)$$

$$6\,FeO + O_2 \rightleftharpoons 2\,Fe_3O_4 \quad (2)$$

$$4\,FeO + O_2 \rightleftharpoons 2\,Fe_2O_3 \quad (3)$$

$$4/3\,As + O_2 \rightleftharpoons 2/3\,As_2O_3 \quad (4)$$

$$As_2O_3 + O_2 \rightleftharpoons A_2O_5 \quad (5)$$

$$2/5\,P_2 + O_2 \rightleftharpoons 2/5\,P_2O_5 \quad (6)$$

Nous négligeons les réactions 2, 3 et 5 parce qu'elles ne mettent pas en jeu les éléments purs, mais les produits du premier stade d'oxydation.

Les constantes d'équilibre des réactions 1, 4 et 6 sont inversement proportionnelles aux pressions partielles de l'oxygène (ou aux pressions de dissociation des oxydes correspondants). En effet, on a par exemple :

$$2\,Fe + O_2 \rightleftharpoons 2\,FeO$$

L'application de la loi d'action de masse à cette réaction donne :

$$K = 1/p\,(O_2)$$

La constante d'équilibre (K) et l'enthalpie libre (ΔG_T) d'une réaction sont reliées à une température déterminée (T°K) par l'expression :

$$\Delta G_T = - RT \ln K$$

Dans notre cas :

$$\ln\ p\,(O_2) = \frac{\Delta G_T}{4,56\ T}$$

en substituant le logarithme naturel et en adoptant pour la constante du gaz parfait R = 1,98 cal/mole. °K, atm.

Le tableau suivant rapporte les énergies libres d'oxydation, d'après les données thermochimiques de ELLIOT et GLEISER et les pressions de dissociation des oxydes calculées à l'aide de l'équation précédente.

Réaction	Energie libre ΔG_T en cal/mole O_2			Pression de dissociation de l'oxyde p (O_2)		
	800°C	1000°C	1300°C	800°C	1000°C	1300°C
1 (*)	- 92,8	- 86,7	- 77,5	$1,2.10^{-19}$	$1,20.10^{-15}$	$1,55.10^{-11}$
4	- 62,8	- 55,3	- 44,0	$1,66.10^{-13}$	$3,0.10^{-10}$	$7,1\ .10^{-7}$
6	- 101,6	- 92,2	- 78,1	$1,62.10^{-21}$	$1,26.10^{-16}$	$1,23.10^{-11}$

(*) Les valeurs sont valables pour le protoxyde de fer de composition $Fe_{0,947}O$ en équilibre avec le fer pur.

Le potentiel chimique de l'oxygène μO_2 est :

$$\mu O_2 = \mu^\circ O_2 + RT \ln p\,O_2$$

$\mu^\circ O_2$ - potentiel chimique standard. Il dépend du choix des conditions de référence ($\mu^\circ O_2 = \mu O_2$ lorsque $p\,O_2 = 1$ atm.)

$p\,O_2$ - pression partielle de l'oxygène. Lorsque le métal et son oxyde sont en équilibre, elle équivaut à la pression de dissociation de l'oxyde.

Lorsqu'il se forme sur un alliage de fer à faible teneur en arsenic une couche continue d'oxyde de fer, on peut supposer que les conditions à l'interface se rapprochent de l'équilibre de la réaction 4. Le potentiel chimique de l'oxygène est alors déterminé par la pression de dissociation du protoxyde de fer.

Seuls, les éléments dont les oxydes ont une pression de dissociation plus faible que celle de l'oxyde ferreux peuvent s'oxyder en réduisant ce même oxyde. Par exemple, le phosphore :

$$2\ [P]_{\text{métal}} + 5\ FeO \longrightarrow P_2O_5 + 5\ [Fe]_{\text{métal}}$$

Par contre l'oxyde arsenieux (As_2O_3) ne peut pas se former. L'arsenic est donc repoussé de la couche de métal oxydée et s'accumule dans le métal sous-jacent. Cette accumulation diminue l'activité du fer dans le métal. L'application de la loi d'action de masse à l'oxydation de ce métal donne (le protoxyde de fer demeurant l'unique produit de l'oxydation) :

$$K = \frac{(FeO)^2}{[a]^2_{Fe} \cdot p(O_2)}$$

Si l'on suppose qu'en première approximation, la variation de la constante d'équilibre (K) est négligeable lors d'une variation de l'activité du fer (a_{Fe}), la pression partielle de l'oxygène à l'équilibre devient inversement proportionnelle au carré de cette même activité.

L'examen des données dans le tableau précédent montre qu'une augmentation très importante de la pression de l'oxygène, impossible à atteindre à l'interface oxyde-métal au cours de l'oxydation sélective d'un alliage de fer serait nécessaire pour provoquer l'oxydation de l'arsenic parallèlement à l'oxydation du fer. Les caractéristiques thermochimiques de la magnétite et de l'hématite montrent aussi qu'en présence de ces deux oxydes, l'arsenic ne peut pas s'oxyder.

Toutes les considérations exposées précédemment sont valables pour des équilibres dont les conditions peuvent être seulement approchées pendant les réactions en cours. On peut cependant supposer que cette approche est suffisante pour que les conclusions formulées soient aussi valables dans le cas de l'oxydation sélective au cours de nos expériences.

b). Calcul des constantes paraboliques d'oxydation

C. WAGNER a établi l'expression suivante pour la croissance d'une couche d'oxyde (sulfure, halide) sur un métal :

$$K_r = |Z_2| \; C_2 \int_{a_2'}^{a_2''} \left(\frac{Z_1}{|Z_2|} D_1^* + D_2^* \right) d \ln a_2$$

$$= Z_1 \; C_1 \int_{a_1''}^{a_1'} \left(D_1^* + \frac{|Z_2|}{Z_1} D_2^* \right) d \ln a_1 \qquad 1$$

K_r (éq.chim./cm2/s) constante d'oxydation (nombre d'équivalents de protoxydes formés lorsque la couche d'oxyde a une épaisseur de 1 cm).

Z_1	Valence du fer	
$\|Z_2\|$	Valence de l'oxygène	
C_1	gr. atomes de fer/cm3 oxyde	
C_2	gr. atomes d'oxygène/cm3 oxyde	
D_1^*	(cm2/s) coefficient d'autodiffusion dans l'oxyde	
D_2^*	(cm2/s) coefficient d'autodiffusion de l'oxygène dans l'oxyde	
a_1	Activité du fer	)I interface oxyde-métal
a_2	Activité de l'oxygène	)II interface oxyde-gaz

La diffusion de l'oxygène dans le protoxyde de fer est négligeable par rapport à celle du fer aux températures inférieures à 1000°C : $D_2^* \ll D_1^*$.

Le protoxyde de fer est un composé non stoechiométrique par manque de fer, des ions de fer ferreux (Fe^{++}) étant remplacés par des lacunes. L'oxygène ayant une valence constante (O^{--}) et un réseau supposé parfait, la neutralité du composé est assurée par l'existence des ions ferriques (Fe^{+++}). La valence moyenne des atomes de fer dans le protoxyde est par conséquent :

$$Z_1 = |Z_2| \; \frac{N_2}{N_1}$$

$\frac{N_2}{N_1}$ est le rapport molaire des constituants oxygène ($N_2 = 1$) et fer (N_1 variable selon la composition du protoxyde mais < 1).

La teneur de l'oxygène dans le protoxyde peut être considérée comme constante : $C_2 = 0,084$ g at. O_2/cm3 protoxyde, la valence de l'oxygène est $|Z_2| = 2$.

En passant au logarithme décimal et négligeant le terme relatif à la diffusion de l'oxygène, le premier terme de l'expression 1 devient :

$$K_r = 0,385 \int_{a'_2}^{a''_2} \frac{N_2}{N_1} D_1^* \, d(\log a_2) \qquad 2$$

On peut admettre que la composition du protoxyde à l'interface oxyde-gaz est en équilibre avec celui-ci. L'activité de l'oxygène dans le protoxyde de fer (a_2) est donc égale à son activité dans le gaz oxydant, c'est-à-dire proportionnelle à la teneur du gaz en vapeur d'eau et hydrogène. En effet :

$$H_2 + 1/2\ O_2 \rightleftharpoons H_2O$$

$$p(O_2)^{1/2} = \frac{p(H_2O)}{K.p(H_2)}$$

$$a_2 = K_1 (p O_2)^{1/2} = K'_1 \cdot \frac{p(H_2O)}{p(H_2)}$$

Choisissons comme état standard ($a_2 = 1$) les conditions d'équilibre à l'interface protoxyde-métal donc $a'_2 = 1$. Cela nous permettra de calculer le rapport des activités de l'oxygène à la surface externe et interne du protoxyde nécessaire pour la suite du calcul. D'après le diagramme de phase H_2O - H_2 - FeO - Fe établi par MARION, ces constituants sont en équilibre aux conditions suivantes :

Température	$p H_2O / p H_2$	K'_1
800° C	0,51	1,97
1000° C	0,68	1,47

Les activités à l'interface protoxyde-gaz a''_2 calculées à partir de K'_1 et du rapport des pressions partielles sont :

Température	% vapeur d'eau	a''_2	(a''_2)
800° C	70	4,58	4,48
	57,6	2,71	2,75
1000° C	70	3,43	3,17
	57,6	2,00	1,94

On peut vérifier les valeurs des activités a_2'' déterminées comme il a été expliqué précédemment en utilisant l'expression suivante donnée par RACCAH et VALLET :

$$\log a_2 = \frac{1}{2A} (X - X_o)$$

X Rapport atomique O/Fe dans le protoxyde de fer
X_o Rapport atomique O/Fe dans le protoxyde de fer en équilibre avec le fer pur et l'oxygène à la température T, choisi comme état standard (les activités des trois sont donc égales à 1)
A Constante que l'on calcule d'après la relation empirique
$A = 0,02817 + 19,62\ T^{-1}$.

Les activités de l'oxygène calculées de cette manière en utilisant les données de MARION relatives à la composition du FeO sont rapportées dans la dernière colonne du tableau précédent. L'accord avec les activités déterminées d'après la première méthode que nous utilisons dans la suite du calcul est satisfaisant.

On calcule la constante parabolique d'oxydation d'après l'expression :

$$K_p^2 = 2 \frac{M_2}{|Z_2|} \quad f_2 \cdot \gamma \cdot K_r = 21,6\ K_r$$

K_p Constante parabolique de l'oxydation en g O_2/cm2/$s^{1/2}$
M_2 .Poids de 1 g atome d'oxygène
f_2 Rapport en poids O/FeO (peut être considéré constant $f_2 = 0,237$)
γ Masse volumique moyenne du protoxyde de fer ($\gamma = 5,7$ g/cm3)
K_r Constante d'oxydation en éq. chim./cm3/s

D'après HIMMEL, MEHL et BIRCHENALL, le coefficient d'autodiffusion du fer dans le protoxyde dépend de la concentration en lacunes (ou de sa teneur en fer). Il est nécessaire de calculer la valeur de l'expression 2 en effectuant l'intégration graphique.

Les constantes rationnelles, les constantes paraboliques d'oxydation calculées et les constantes expérimentales sont rapportées dans le tableau suivant :

Température	Vapeur d'eau	Constante d'oxydation calculées		expérimentales		
		rationnelle $g\ O_2/cm2/s$	parabolique $g\ O_2/cm2/s^{1/2}$	parabolique $g\ O_2/cm2/s^{1/2}$		
				a	b	c
800° C	70	$2,5.10^{-9}$	$2,3\ .10^{-4}$	$2,03.10^{-4}$	$2,00.10^{-4}$	
	57,6	$1,6.10^{-9}$	$1,85.10^{-4}$	$1,7\ .10^{-4}$		
1000° C	70	$14,8.10^{-9}$	$5,7\ .10^{-4}$	$6,8\ .10^{-4}$	$6,7\ .10^{-4}$	$7,9.10^{-4}$
	57,6	$6,35.10^{-9}$	$3,9\ .\ 10^{-4}$	$5,4\ .10^{-4}$		$5,7.10^{-4}$

a) Alliage à 0,075 % As
b) Fer pur
c) Alliage à 0,092 % P et 0,029 % C

L'accord des constantes paraboliques d'oxydation calculées et celles déterminées expérimentalement pour l'oxydation du fer pur et de l'alliage de fer à 0,075 % As est bon. Les écarts plus élevés pour l'oxydation à 1000° C pourraient être dus à la diffusion de l'oxygène à travers la couche de protoxyde que nous avons négligée dans le calcul ou aux imprécisions dans la détermination des activités.

Les légères différences entre les constantes paraboliques expérimentales relatives à l'oxydation du fer pur et de l'alliage contenant de l'arsenic ne sont pas significatives. La vitesse d'oxydation, dans la phase parabolique, où la diffusion à travers la couche de protoxyde détermine l'oxydation, est donc la même pour les deux métaux. Ce fait confirme l'insolubilité de l'arsenic dans l'oxyde et montre que la réaction à l'interface métal-oxyde n'a pas d'influence sur l'oxydation parabolique. Son influence pourrait se manifester seulement à partir du moment où la composition du FeO en contact avec le fer serait modifiée sensiblement par suite de l'enrichissement en arsenic dans le métal en contact avec l'oxyde. Examinons maintenant ce cas.

Lorsque le fer métal est en équilibre hétérogène avec le protoxyde de fer, le potentiel chimique du fer est égal dans les deux phases.

$$\mu_{Fe\ (métal)} = \mu_{Fe\ (oxyde)}$$

Le potentiel chimique est défini comme nous l'avons déjà indiqué par :

$$\mu = \mu^{o} + RT \ln a$$

a - Activité
μ^{o} - Potentiel chimique standard (lorsque a = 1, $\mu^{o} = \mu$)

Choisissant comme état de référence les conditions d'équilibre entre le fer pur et le protoxyde de fer à une température, une pression partielle d'oxygène donnée, où les activités $a_{Fe\ (métal)} = a_{Fe\ (oxyde)} = 1$.
Cela donne :

$$\mu^{o}_{Fe\ (métal)} = \mu^{o}_{Fe\ (oxyde)}$$

Dans le cas de l'équilibre du FeO avec le métal impur, on a :

$$\mu^{o}_{Fe\ (métal)} + RT \ln a_{Fe\ (métal)} = \mu^{o}_{Fe\ (oxyde)} + RT\ a_{Fe\ (oxyde)}$$

donc $a_{Fe\ (métal)} = a_{Fe\ (oxyde)}$

On peut supposer qu'en première approximation, l'activité du fer dans le métal en contact avec l'oxyde est égale à sa fraction molaire (solution solide idéale suivant la loi de RAOULT).

D'après RACCAH et VALLET, le protoxyde de fer peut être considéré (dans le domaine de son existence) comme une solution solide régulière de fer et d'oxygène, dans laquelle la variation de l'activité $a_{Fe\ (oxyde)}$ est fonction du rapport X = O/Fe et est donnée par l'expression suivante :

$$\log a_{Fe\ (oxyde)} = - \frac{1}{4A} (X^2 - X_o^2)$$

La signification des différents paramètres est indiquée page 28.

L'état de référence étant le même, on peut introduire dans l'expression les variations de l'activité du fer dans le métal en contact avec l'oxyde et calculer les variations en rapport O/Fe du protoxyde qui en sont la conséquence. Dans le tableau suivant sont rapportés les résultats de ces calculs effectués à l'aide des données relatives à l'oxyde ferreux indiquées par MARION.

Température	Métal en équilibre avec l'oxyde		Oxyde en équilibre avec le métal	
	Teneur en As	$a_{Fe} = c_{Fe}$	X = O/Fe	Composition
800° C	0 %	1,0	1,057 ($=X_o$)	$Fe_{0,946}O_1$
	5 %	0,963	1,058	$Fe_{0,945}O_1$
	10 %	0,925	1,060	$Fe_{0,943}O_1$
1000° C	0 %	1,0	1,060 ($=X_o$)	$Fe_{0,943}O_1$
	5 %	0,963	1,061	$Fe_{0,942}O_1$
	10 %	0,925	1,062	$Fe_{0,941}O_1$

(Le domaine d'existence du protoxyde de fer comme phase homogène est limité à 800° C et à 1000° C sur le côté riche en oxygène par les compositions $Fe_{0,89}O_1$ et $Fe_{0,875}O_1$ environ).

L'analyse des données dans le tableau montre que la composition du protoxyde de fer en contact avec le métal était sensiblement la même lors de l'oxydation du fer contenant l'arsenic et du fer pur. Les teneurs en arsenic maximales atteintes dans le métal en contact avec l'oxyde ont été en effet 3,3 % As et 2,7 % As environ pour des oxydations de 48 h à 800° C et 16 h à 1000° C dans une atmosphère composée de 70 % de vapeur d'eau et 30 % d'hydrogène.

La différence de l'activité du fer et de l'oxygène entre la surface externe et interne de la couche de protoxyde est demeurée constante pendant l'oxydation et identique à celle existant dans le cas de l'oxydation du fer pur. L'enrichissement n'a pas eu d'influence sur la cinétique de l'oxydation parabolique.

Par contre, comme nous l'avons déjà remarqué dans le chapitre 1, la présence d'arsenic dans le fer a pour résultat une augmentation de la vitesse de la réaction au début de l'oxydation.

L'influence de l'arsenic existant dans le métal peut se manifester probablement pendant la période de germination et de croissance latérale des germes d'oxyde ou, dans la suite, lorsque des réactions à la surface externe ou interne de la couche continue d'oxyde déterminent l'oxydation. Cette

observation montre que le rôle de la réaction à l'interface oxyde-métal ne peut pas être négligé dans cette phase de l'oxydation.

Les énergies d'activation calculées d'après les constantes expérimentales paraboliques d'oxydation sont les suivantes :

	70 % vapeur d'eau	57, 6 % vapeur d'eau
Alliage fer 0, 75 % As	32, 6 kcal	31, 7 kcal
Fer pur	33, 0 kcal	-

Les valeurs correspondant à l'oxydation dans la phase parabolique sont proches de la chaleur d'activation de l'autodiffusion du fer dans le protoxyde de fer : 29, 7 kcal établie par HIMMEL, MEHL et BIRCHENALL.

Les observations expérimentales ne sont pas assez complètes pour permettre de calculer les chaleurs d'activation pour l'oxydation du fer contenant 0, 092 % P. D'autre part, plusieurs phénomènes intervenant parallèlement au cours de son oxydation, elles n'auraient pas de signification réelle. Les constantes paraboliques relatives à l oxydation de cet alliage à 1000° C sont légèrement plus élevées que celles des deux autres métaux étudiés. La présence du phosphore dans le fer se traduit donc par une légère augmentation de la vitesse de son oxydation à cette température dans l'hydrogène humide.

c). Mécanisme de l'oxydation des alliages de fer à faible teneur en phosphore

1. Oxydation à 800° C

Lorsqu'à cette température on oxyde dans l'hydrogène humide un alliage de fer contenant du phosphore, il se forme une couche biphasée enrichie en cet élément entre le métal et une couche extérieure composée de protoxyde de fer pur. La couche biphasée est composée d'une matrice de protoxyde de fer et de particules de phosphate ferreux $Fe_3 (PO_4)_2$. La solubilité du P_2O_5 dans le protoxyde de fer est très faible et même probablement nulle, étant donné que les deux oxydes ont une tendance marquée à la formation des composés définis ; le phosphore ne peut donc pas diffuser à travers le protoxyde.

En se basant sur ces considérations, nous proposons le mécanisme suivant d'oxydation dans l'hydrogène humide des alliages fer-phosphore à faible teneur en cet élément.

A) Dans les premiers instants de l'oxydation, le métal se recouvre d'une couche fine composée d'oxyde ferreux et de phosphate ferreux (phase A, figure 26).

B) Par la suite, l'oxydation s'effectue de préférence entre les particules de phosphate ferreux. Il en résulte que le profil de l'interface devient de plus en plus irrégulier. Le fer diffuse de l'interface vers la surface externe de la couche d'oxyde et contribue principalement à la croissance en épaisseur de la couche externe de protoxyde de fer.

Le phosphore s'oxyde à l'interface métal-oxyde par la réaction :

$$5\,FeO + 2\,\left|P\right|_{\text{métal}} \rightleftharpoons P_2O_5 + 5\,\left|Fe\right|_{\text{métal}}$$

L'anhydride phosphorique formé réagit immédiatement avec le protoxyde de fer présent en excès en formant du phosphate ferreux :

$$P_2O_5 + 5\,FeO \rightleftharpoons Fe_3(PO_4)_2$$

Celui-ci étant insoluble dans le protoxyde précipite sur la surface du métal (phase B, figure 26).

L'activité du phosphore en solution solide dans le métal est plus élevée que dans l'oxyde où il forme des composés définis insolubles. Il diffuse, par conséquent, du métal vers l'interface où il s'oxyde de préférence formant ainsi une zone appauvrie dans le métal au voisinage immédiat de l'oxyde.

C) Le phosphate n'intervient pas dans la diffusion, les particules se comportent comme des repères inertes. La croissance de la couche biphasée ne peut s'expliquer que par la diffusion de l'oxygène vers le métal, probablement à travers le phosphate déjà formé (la nature très complexe de l'ion $PO_4^{\ }$ suggère que l'oxyde pourrait diffuser plus aisément à travers le phosphate qu'à travers le protoxyde.

Ce mécanisme, qui admet la formation de phosphate solide, ne peut se produire qu'en dessous de 960° C environ, température de fusion de

l'eutectique du système binaire protoxyde de fer P_2O_5. Ce mécanisme est également valable dans le cas de l'oxydation à l'air, aussi longtemps que l'adhérence de la couche d'oxyde au métal sera maintenue. Il est semblable à celui proposé par MOREAU et BENARD pour l'oxydation des alliages fer-chrome, nickel-aluminium à l'air.

Nous avons constaté que la présence de la couche biphasée correspond à un ralentissement de la cinétique d'oxydation par rapport à celle d'un alliage de fer pur ou d'un alliage fer-carbone où cette couche n'existe pas. Nos observations ne nous permettent pas de dire si ce ralentissement est un effet direct de la présence de cette couche, qui créerait une barrière diminuant la surface effective par où peut se faire la diffusion du fer, ou un effet indirect résultant d'une fissuration de l'oxyde à la limite de cette couche. Cette dernière hypothèse paraît cependant plus probable.

2. Oxydation à 1000° C

Par rapport aux échantillons oxydés à 800° C, ceux oxydés à 1000° C présentent les différences suivantes :

- Les couches de protoxyde sont très poreuses. Les pores existent sur toute l'épaisseur et leur dimension moyenne augmente à partir de l'interface vers l'extérieur. La présence de traces de phosphore à l'interface suffit pour favoriser la formation de pores.

- L'oxydation dans l'hydrogène humide est légèrement accélérée par rapport au fer pur donnant des couches de protoxyde compactes.

- L'enrichissement en phosphore provoque la formation d'une phase liquide à la température d'oxydation et localisée de préférence aux joints des grains du protoxyde, si la teneur de l'alliage en phosphore est faible.

- Le déplacement de la phase enrichie en phosphore à l'interface oxyde-métal est rapide, même si aucun gradient n'est visible sur des autoradiographies.

Ces particularités conduisent à envisager le mécanisme suivant pour l'oxydation à 1000° C dans l'hydrogène humide des alliages de fer à faible teneur en phosphore. Il est légèrement différent de celui qui a été proposé pour l'oxydation à 800° C.

A) Au début de l'oxydation il y a sur la surface du métal la formation parallèle d'une couche mince d'oxyde solide et d'un film submicroscopique composé de la phase liquide. Ce film sépare le métal de la couche externe d'oxyde solide.

Par la suite, le fer traverse la couche liquide et forme sur son côté extérieur la couche d'oxyde de fer solide. Les grains de protoxyde se développent et repoussent dans la région de leurs joints la phase liquide qui est de plus en plus abondante.

L'oxydation du phosphore et la formation du phosphate ferreux s'effectuent d'après les réactions indiquées précédemment pour l'oxydation à 800° C.

Le phosphate forme ensuite la phase liquide par réaction eutectique avec le protoxyde de fer présent en excès. Le film de phase liquide recouvrant la surface du métal est constamment renouvelé par cette réaction. Cette phase liquide a, par suite de la présence du protoxyde de fer en excès, une teneur en cet oxyde supérieure à celle de l'eutectique binaire protoxyde de fer-phosphate ferreux.

Le phosphore diffuse vers l'interface, s'oxyde de préférence et forme une zone appauvrie dans le métal.

B) La croissance en épaisseur de la couche d'oxyde s'effectue principalement par diffusion du fer à travers le protoxyde vers l'extérieur. La phase liquide s'enrichit par conséquent dans une zone proche de la surface du métal. Il est possible qu'une petite partie de cette phase traverse le protoxyde par l'intermédiaire des pores et des joints de grains et provoque le noircissement sur les repères extérieurs.

C) Le mécanisme de la formation des pores indiqué par DRAVNIEKS et Mc DONALD et repris par MOREAU et CAGNET nous apparaît le plus vraisemblable pour expliquer la porosité importante des couches d'oxyde ferreux. Ces auteurs supposent que les pores se forment par l'agglomération de nombreuses lacunes, diffusant de la surface externe de l'oxyde vers le métal, sur la surface de ce même métal. En effet, la contraction du volume de l'oxyde causée par sa recristallisation ou par la formation du phosphate ferreux ne pourrait pas provoquer une porosité tellement importante. Nos observations semblent montrer que la présence d'une phase liquide à l'interface oxyde-métal favorise l'agglomération des lacunes en pores.

D) La géométrie particulière des échantillons chromés permet à la phase liquide de quitter l'interface protoxyde-métal au cours de l'oxydation et de se rassembler en partie sur les bords chromés des échantillons (figure 17 B). Cette déphosphoration est rendue possible probablement grâce à l'existence du film continu de phase liquide recouvrant la surface du métal et les grains de protoxyde. Elle s'effectue dans le sens de l'augmentation de la quantité de cette phase présente dans la zone interne de l'oxyde (fig. 16 C). La vitesse d'apport du phosphore sur la surface où s'effectue l'oxydation diminue au cours du temps par suite du ralentissement de cette oxydation, le taux de déphosphoration augmente par conséquent avec l'épaisseur de la couche d'oxyde formée. La déphosphoration quasi quantitative de l'interface protoxyde-métal au cours de l'oxydation s'effectue seulement lorsque la teneur en phosphore de l'alliage est relativement faible ($\leqslant$ 0, 1 % P).

E) Les pores créent une barrière à la diffusion en volume par suite de la diminution de la surface effective de diffusion. Il doit donc exister un autre mécanisme de transport à travers le protoxyde. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées quant à la nature de ce mécanisme.

- Diffusion de l'oxygène vers le métal par des fissures mettant en communication les pores.

- Dissociation du protoxyde à la surface des pores et transport de l'oxygène dans leur intérieur par voie gazeuse.

- Diffusion accélérée du fer et de l'oxygène aux joints des grains du protoxyde.

- Diffusion superficielle du fer et de l'oxygène dans les pores.

La diffusion superficielle dans les pores, combinée avec la diffusion aux joints des grains, sont la cause la plus probable de l'accélération. Les deux hypothèses sont justifiées du point de vue énergétique. En effet, l'énergie d'activation de la diffusion aux joints des grains et celle de la diffusion superficielle sont sensiblement inférieures à l'énergie d'activation de la diffusion en volume à la même température. La diffusion superficielle de l'oxygène, ou peut-être la diffusion superficielle des molécules de FeO dans les pores, vers le métal pourrait expliquer le mécanisme du déplacement des pores dans l'oxyde (DRAVNIEKS et Mc DONALD) (fig. 28).

Le fait que malgré l'accélération la cinétique reste parabolique rejette l'hypothèse de l'accès direct de l'oxygène à la surface du métal. D'autre part, la pression de dissociation du FeO étant très faible ($1,2.10^{-15}$ atm.), le transport de l'oxygène dans les pores par voie gazeuse ne pourrait probablement pas provoquer une accélération décelable expérimentalement.

Le mécanisme exposé pour l'oxydation dans l'hydrogène humide est également valable pour l'oxydation à l'air au-dessus de 960° C environ, aussi longtemps que l'adhérence des couches d'oxyde au métal est maintenue.

---

5. - ETUDE de la DESULFURATION au COURS de l'OXYDATION d'un ALLIAGE de FER à 0,001 % S

De BEAULIEU, CAGNET et MOREAU ont montré que le soufre, provenant de la couche de métal oxydé pendant un chauffage à 800° C, s'accumule à l'interface oxyde-métal sous forme de sulfure de fer (FeS). Ils ont aussi remarqué que, au début de l'oxydation, il se produit une désulfuration de la couche superficielle du métal. Nous avons essayé de préciser dans le travail décrit ci-dessous la cinétique de cette désulfuration.

a). Mode opératoire

Le métal utilisé était celui du lingotin F (chap. 1) auquel on avait ajouté environ 0,001 % de soufre radioactif ^{35}S. Les échantillons étaient des plaquettes 20 x 20 x 1 mm ou 30 x 20 x 1 mm, préparées par laminage à froid. Ils étaient dégraissés dans le trichloréthylène et rincés dans l'alcool.

La désulfuration a été suivie en continu par mesure de la radioactivité du courant d'air sortant du four où s'effectuait l'oxydation des plaquettes. Le dispositif adopté est montré sur la fig. 29. Il consistait en un four CHEVENARD et un tube de laboratoire en silice dans lequel s'effectuait l'oxydation. Ce tube était prolongé par un tube en verre pyrex ayant le même diamètre (afin de perturber le moins possible la régularité du courant gazeux) se terminant par un embout relié à des barboteurs à eau distillée. L'échantillon était suspendu par des fils en platine à un support en fils RNC, qu'on pouvait déplacer au moyen d'une tige en silice.

Le rayonnement β du ^{35}S a une faible énergie (0,167 Mev.). Il est par conséquent complètement absorbé par les parois des tubes en silice et en pyrex utilisés. Pour pouvoir le détecter, nous avons percé dans la paroi du tube en pyrex une ouverture de $\emptyset$ 20 mm, ensuite recouverte d'une feuille en mylar de 1,3 mg/cm2 d'épaisseur (environ 12 μ) collée avec de l'araldite sur le verre. Un compteur cloche refroidi par un courant d'air était placé en face de cette fenêtre.

L'extrémité du tube en silice sortant du four et le tube en pyrex étaient enfermés dans une enceinte maintenue à la température de 65° C. Des essais préliminaires avaient montré que cette disposition permettait d'éviter

une contamination importante de l'intérieur des tubes ; en effet, quand on ne chauffait pas cette partie de l'installation, du SO_2 se fixait sur les parois, sans doute par suite de la présence de traces d'humidité.

L'enregistrement en continu de la variation de la radioactivité spécifique du courant gazeux sortant du four d'oxydation a été fait à l'aide d'un numérateur à décades fonctionnant de façon continue, dont on relevait les valeurs à des intervalles de temps déterminés (30 ou 60 s), la constante de temps de l'intégrateur dont nous disposions étant trop grande pour observer et enregistrer correctement les variations du taux de comptage produites par le phénomène étudié. Ces valeurs nous ont permis de tracer la courbe représentant la variation de la radioactivité globale du courant gazeux. A partir de ces courbes, nous avons tracé, en utilisant la méthode graphique des accroissements finis, les courbes traduisant la variation de la radioactivité spécifique du courant gazeux en fonction du temps.

Les essais ont été effectués de la façon suivante :

1. Introduction de la plaquette dans la zone froide du tube en silice du côté de l'arrivée de l'air précédemment séché, et réglage du débit de l'air afin d'avoir une vitesse d'environ 1 cm/s à l'intérieur du four. Lecture sur l'échelle du numérateur du mouvement propre global dans des intervalles de 60 s (partie A des courbes sur la fig. 29).

2. Introduction rapide de l'échantillon dans le four chaud et lecture de l'échelle du numérateur à des intervalles de 30 s (partie B des courbes sur la fig . 30).

3. Sortie de l'échantillon dans la zone froide du tube en silice et lecture de l'échelle du numérateur à des intervalles de 30 s (partie C des courbes sur la fig. 29).

L'anhydride sulfureux SO_2 (qui est le produit principal de l'oxydation du soufre à l'air) absorbé dans les barboteurs était oxydé en SO_3 avec de l'eau oxygénée et précipité en utilisant le sulfate de baryum comme entraîneur. La comparaison du taux de comptage de ces précipités et des précipités étalons obtenus à partir de quantités connues d'alliage après attaque nitrique, nous a permis d'évaluer quantitativement la désulfuration. L'enrichissement en soufre à l'interface oxyde métal a été vérifié par des autoradiographies effectuées sur la coupe polie des échantillons perpendiculaire à la couche d'oxyde.

b). Résultats des essais

Les courbes représentant la variation du taux de comptage intégral et la variation de la radioactivité spécifique du courant d'air sortant du four durant l'oxydation à 1100° C sont présentées sur la fig. 29. On voit que les variations sont limitées à une courte période au début de l'oxydation hors de laquelle les deux courbes sont des droites. Le départ du soufre du métal n'a donc plus lieu dans cette partie de l'oxydation où le métal est recouvert par une couche continue d'oxyde. Le début de la variation se situe à environ une minute à partir de l'introduction de l'échantillon dans le four. Cette période correspondait au temps nécessaire aux gaz pour parcourir la distance de 60 cm environ séparant l'échantillon de la fenêtre de comptage. Après le pic de variation de la radioactivité spécifique, le mouvement propre est légèrement plus élevé, il y a donc eu une faible adsorption du SO_2 dans l'intérieur des tubes, malgré le chauffage effectué pour éviter cet inconvénient.

Le maximum de la radioactivité spécifique des gaz sortant du four d'oxydation (le sommet du pic) a été atteint au cours de la première période de 30 s qui a suivi la variation brusque de la courbe intégrale.

Un essai semblable a été effectué aussi à 800° C, mais nous n'avons pas observé une variation importante du taux de comptage dans la période correspondante au début de l'oxydation. On peut penser que le départ du soufre du métal s'effectue de façon semblable (voir le tableau suivant), mais qu'en raison de la très faible quantité de soufre entraînée par les gaz, il n'a pas été possible de le distinguer nettement du mouvement propre.

Le tableau suivant présente les taux de comptage des précipités obtenus à partir des contenus des barboteurs après différents essais d'oxydation.

Oxydation		Epaisseur * maximale de de la couche d'oxyde	Taux de comptage imp/mn		Epaisseur*** de la couche de métal désulfurée
Température	Durée		Etalon	Barboteur**	
1100° C	12 mm	450	4808	7220	13 µ
1100° C	20 mm	570	4808	7360	13 µ
1100° C	30 mm	690	4808	8360	15 µ
800° C	60 mm	125	4808	843	1,5 µ

* Les épaisseurs ont été mesurées sur la coupe polie des échantillons, perpendiculaire à la couche d'oxyde.

** Les taux de comptage des précipités correspondant aux barboteurs ont été corrigés compte tenu de la décroissance.

*** Epaisseur de la couche superficielle de métal désulfurée calculée en supposant qu'elle contenait tout le soufre détecté dans le précipité correspondant.

L'examen du tableau montre que le taux de désulfuration est sensiblement constant pour les essais d'oxydation effectués à la même température et qu'il ne semble pas dépendre de la durée de l'oxydation. Ce même taux augmente avec la température du four d'oxydation.

Tous les essais d'oxydation cités dans le tableau, à l'exception de celui effectué à 800° C, ont donné des courbes de désulfuration semblables à celles de la fig. 30.

Il n'est pas possible de calculer avec une précision satisfaisante la durée théorique de la désulfuration à l'aide des coefficients de diffusion du soufre et de l'épaisseur théorique de la courbe désulfurée. En effet, l'appauvrissement superficiel du métal en soufre s'effectue parallèlement au chauffage de la plaquette (celle-ci atteint une couleur semblable à celle de l'intérieur du four environ 10 s après l'introduction) et à partir d'une surface métallique qui n'est pas probablement complètement libre d'oxyde pendant toute la durée du phénomène.

On peut penser d'autre part que les perturbations du courant gazeux sortant du four d'oxydation (le tourbillonnement, la diffusion gazeuse) intervenant pendant le parcours de 60 cm séparant l'échantillon de la fenêtre de comptage, prolongent sensiblement la détection après la durée réelle de

la désulfuration. Si l'on considère ce fait, on peut limiter cette durée lors de l'oxydation à 1100° C dans l'air à environ une dizaine de secondes. En effet, une plaquette maintenue 10 s dans un four ouvert, chauffé à 1100° C, et trempée rapidement dans l'eau après la sortie du four, présentait une surface où des grains recouverts d'une couche colorée d'oxyde étaient visibles à côté de grains où la surface métallique était apparemment libre d'oxyde. Si le temps de maintien était de 20 s, la surface était entièrement recouverte d'une couche grise d'oxyde.

Les autoradiographies effectuées sur les coupes polies des échantillons, perpendiculaires à la couche d'oxyde, montrent un enrichissement important du soufre à l'interface oxyde-métal (fig. 31 A et B). Cet enrichissement se produit sans doute sous forme d'une accumulation de sulfure ferreux (FeS) comme de BEAULIEU, CAGNET et MOREAU l'ont montré pour l'oxydation à 800° C.

Sur les autoradiographies on voit des noircissements correspondant aux joints des grains de l'oxyde. On peut penser, par analogie avec les observations effectuées lors de l'oxydation du fer contenant du phosphore, que ces noircissements montrent l'infiltration d'une phase liquide à la température d'oxydation composée d'oxyde et de sulfure ferreux. Ces deux composés forment, en effet, un eutectique dont la température de fusion est 940° C.

c). Interprétation des observations

D'après des observations indirectes, les auteurs cités plus haut pensent que le départ du soufre s'effectuerait pendant la période de l'oxydation où la couche d'oxyde n'est pas encore continue.

Lors de l'oxydation à 800° C dans l'hydrogène humide, cette période se terminerait lorsque l'épaisseur moyenne de la couche de protoxyde atteindrait environ 20 μ , c'est-à-dire au bout de plusieurs minutes d'oxydation dans les conditions d'essais.

Les mesures que nous avons faites lors de l'oxydation à 1100° C dans l'air montrent directement que cette période dure moins de 30 s, probablement une dizaine de secondes environ. La durée de la désulfuration est probablement semblable lors de l'oxydation à 800° C.

Cela montre que le départ du soufre du métal s'effectue pendant la période où la couche d'oxyde formée sur ce métal n'est pas continue. Mais, on ne peut pas exclure la possibilité d'un prolongement de la désulfuration grâce à des fissurations de la couche d'oxyde produites par le CO provenant de la décarburation du métal.

D'après de BEAULIEU, CAGNET et MOREAU, le départ du soufre s'effectuerait par intéraction de l'hydrogène avec le soufre du métal. Pendant nos essais, les atmosphères étaient exemptes d'hydrogène. D'autre part, de nombreuses observations montrent que le soufre peut quitter le métal lors du recuit du fer dans les atmosphères réductrices, neutres et sous vide. Dans les deux derniers cas, le départ du soufre ne peut s'effectuer probablement que par évaporation, l'oxygène présent en traces dans l'atmosphère serait de préférence lié au fer. Ce départ est accéléré par l'augmentation de la température.

On peut supposer que la désulfuration s'effectue d'après les réactions suivantes :

1. $S_{surface} \rightleftharpoons S_{gaz}$ (évaporation du soufre du métal)
2. $S_{gaz} + O_2 \rightleftharpoons SO_2$ (entrainé par le courant gazeux)
3. $S_{métal} \longrightarrow S_{surface}$ (diffusion)

La réaction 1 crée un appauvrissement en soufre à la surface du métal et provoque la diffusion de cet élément de l'intérieur du métal vers la surface. La réaction 3 détermine probablement la vitesse globale de la désulfuration.

CONCLUSIONS

1. L'oxydation sélective du fer provoque l'accumulation de l'arsenic dans une couche mince de métal située à l'interface oxyde-métal. La teneur en arsenic de cette couche augmente avec la vitesse d'oxydation du métal. Si l'épaisseur de la couche d'oxyde reste la même, cette teneur diminue avec l'augmentation de la température d'oxydation. La couche de métal enrichie en arsenic a une épaisseur régulière lors de l'oxydation à 1000° C et au-dessus de cette température, elle est moins régulière et parfois discontinue après une oxydation à 800° C.

   La courbe de répartition de l'arsenic dans cette couche après une oxydation en phase α est semblable à une courbe de diffusion en solution solide. Après une oxydation en phase γ la courbe de répartition est semblable à une courbe de diffusion dans un système de solubilité limité .

2. Par contre; le phosphore s'accumule pendant l'oxydation dans la zone interne de la couche d'oxyde. Si l'oxydation s'effectue au-dessous de 960° C environ (température de fusion de l'eutectique binaire oxyde ferreux-phosphate ferreux) la zone enrichie est une couche composée d'une matrice de protoxyde de fer et de particules de phosphate ferreux, située entre le métal et la couche externe d'oxyde. La couche enrichie est mince, elle croît en effet en épaisseur par diffusion de l'oxygène vers le métal.

   Lorsque l'oxydation s'effectue au-dessus de 960° C environ, l'enrichissement apparaît sous forme d'une phase liquide à la température d'oxydation, composée d'environ 95 % de $Fe_3(PO_4)_2$ et 5 % FeO. Si la teneur du métal en phosphore est faible (par ex. 0,092 %), cette phase est située principalement aux joints des grains du protoxyde au voisinage du métal. Cependant, par suite du processus d'oxydation du phosphore, la surface du métal est constamment recouverte d'un film submicroscopique de phase liquide. Si la teneur du métal en phosphore est plus élevée (par ex. 1 %), ce film est nettement visible au microscope séparant le métal de la couche externe d'oxyde solide. La présence de la phase liquide à l'interface semble favoriser la formation des couches d'oxyde poreuses. Sa présence aux joints des grains d'oxyde augmente la fragilité de ces couches.

3. Le protoxyde de fer est exempt d'arsenic. Celui-ci n'a donc pas d'influence sur la cinétique d'oxydation du métal lorsqu'elle dépend de la diffusion à travers la couche d'oxyde. Par contre, au début de l'oxydation dans l'hydrogène

humide, lorsqu'une réaction de surface détermine l'oxydation, la présence de l'arsenic dans le métal a pour résultat une légère augmentation de la vitesse d'oxydation.

4. L'existence de la couche biphasée a pour conséquence une diminution de la vitesse d'oxydation du métal à 800° C.

La présence du phosphore dans le métal oxydé favorise les décollements partiels de la pellicule d'oxyde pendant l'oxydation à l'air à 1000° C. Si l'on oxyde à cette température le même métal dans l'hydrogène humide, on observe une légère accélération de l'oxydation malgré la porosité du protoxyde.

5. Dans les premiers instants de l'oxydation, la zone externe du métal proche de la surface s'appauvrit en soufre, puis la couche d'oxyde continue formée est imperméable au soufre et celui-ci s'accumule à l'interface oxyde-métal. La désulfuration superficielle semble s'effectuer dans la phase d'oxydation qui précède l'apparition des germes d'oxyde de fer et le recouvrement de la surface métallique entière par ceux-ci.

BIBLIOGRAPHIE

(1) BORN (K.)
Stahl und Eisen, 73, n° 20 (1953)

(2) FOSTER (G.G.), GILCHRIST (J.K.)
Metallurgia, 45, n° 271 (1952)

(3) GERTSMAN (S.L.), TARDIF (H.P.)
Iron Age, 169, n° 7 (1952)

(4) COLLONGUES (R.), CHAUDRON (G.)
Revue de Métallurgie, 49 (1952), p. 699

(5) COLLONGUES (R.), SIFFERLEIN (R.), CHAUDRON (G.)
Revue de Métallurgie, 50 (1953), p. 727

(6) KOHN (A.), STREMSDOERFER (J.)
Revue de Métallurgie (juillet 1959)

(7) NAGAKAWA (J.)
Tetsu to Hagane, vol. 38 (avril 1952)

(8) SAWAMURA (H.), MORI (T.), TAKATA (A.)
Tetsu to Hagane, vol. 38 (août 1952)

(9) SHIMAOKA (G.), NIWA (K.)
Nippon Kinz. Gakkai Shi, 16 (1952)
Chem. Abstr. (1954), vol. 48, n° 10, p. 5767 i.

(10) SANDLER (N.J.), LEVIKOV (E.A.), KOTKIS (M.A.)
Fiz. Met. Metallov. (1955), n° 3

(11) NIKITINA (O.J.)
Izvestia ANSSSR (1955), n° 2

(12) KAZARNOVSKI (D.S.), RAVITSCHAIA (T.M.)
Izvestia ANSSSR (1959), n° 4

(13) KOULECHOV (P.I.), TCHAIKA (J.)
Fiz. Met. Metallov. (1959), n° 1

(14) TCHAIKA (J.)
Fiz. Met. Metallov. (1959), n° 3

(15) PETERS (F.K.), ENGELL (H.J.)
Archiv für das Eis. 30, n° 5 (1959)

(16) COLLARI (N.)
La Metallurgia Italiana, n° 2 (1952)

(17) COLLARI (N.), FONGI (N.)
La Metallurgia Italiana, n° 2 (1952)

(18) De BEAULIEU (Ch.), CAGNET (M.), MOREAU (J.)
Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie, 57, (nov. 1960)

(19) CHAUDRON (G.), COLLONGUES (R.)
Revue de Métallurgie, 48 (1951), p. 917

(20) KOHN (A.), OLETTE (M.)
Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences, (1959), 248, p. 797

(21) DAVIES (M.H.), SIMNAD (M.T.), BIRCHENALL (C.E.)
Journal of Metals, n° 10 , 3 (1951)

(22) PAIDASSI (J.)
Acta Metallurgica, vol. 6 (mars 1958)

(23) SAWAMURA (H.), MORI (T.)
Mem. of the Tan. of Engineering, Kyoto University, 14 (juillet 1952)

(24) WAGNER (C.)
Journal of Electrochemical Society, n° 10 (1956) et n° 10 (1952)

(25) WAGNER (C.)
Atom Mouvements (1951)

(26) HIMMEL (L.), MEHL (R.F.), BIRCHENALL (C.E.)
Journal of Metals (juin 1953)

(27) MARION (F.)
Thèse, Université de Nancy

(28) RACCAH (P.), VALLET (P.)
Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences, t. 253 (1961), p. 2682 ; t. 254 (1962), p. 1038

(29) CAGNET (M.), MOREAU (J.)
Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences, t. 244 (1957), p. 2924

(30) ENGELL (H.J.)
Acta Metallurgica, 6, 439 (1958)

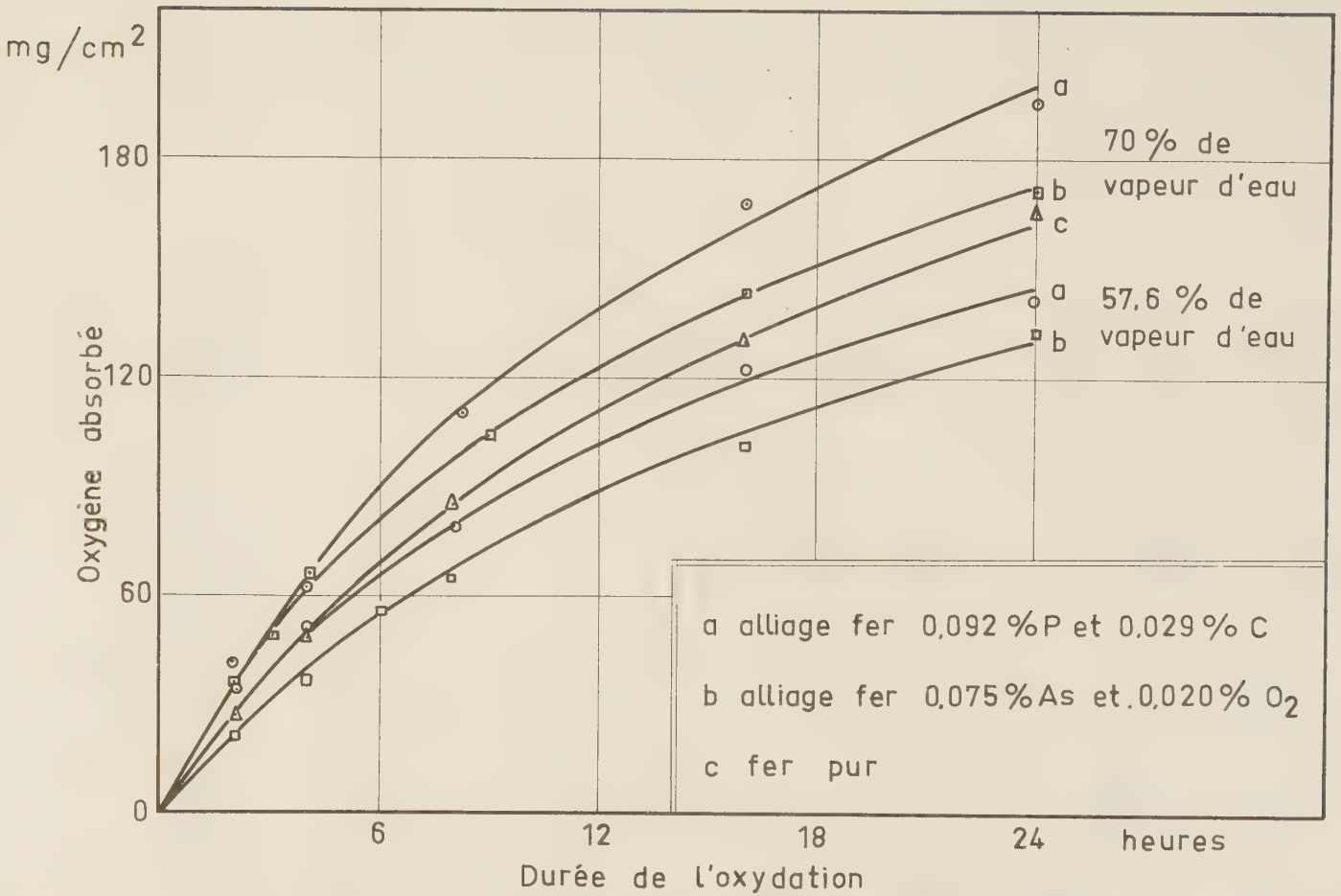
(31) BIRCHENALL (C.E.)
Journal of the Electrochemical Society (nov. 1956)

(32) VERMILEA (D.A.)
Acta Metallurgica, vol. 5 (septembre 1957)

(33) MOREAU (J.), BENARD (J.)
Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences, t. 237 (1953), p. 1417

(34) MOREAU (J.), BENARD (J.)
Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences, t. 236 (1953), p. 85

(35) ELLIOTT (J.F.), GLEISER (M.)
Thermochemistry for Steelmaking
Add. Wesley Publ. Comp. Londres (1960)



Cinétique de l'oxydation à 1000 °C dans des atmosphères composées de vapeur d'eau et d'hydrogène

Fig. 1A

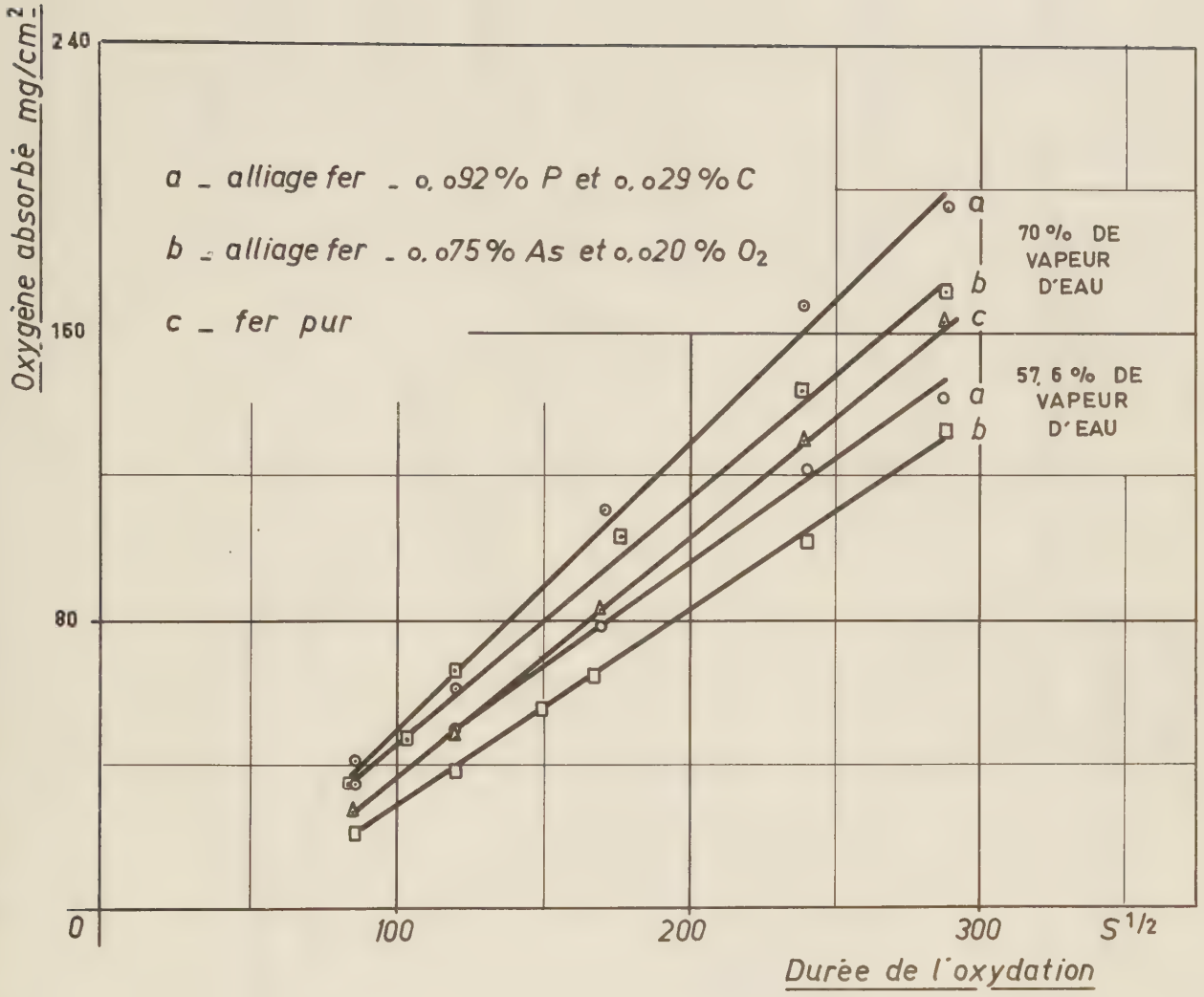
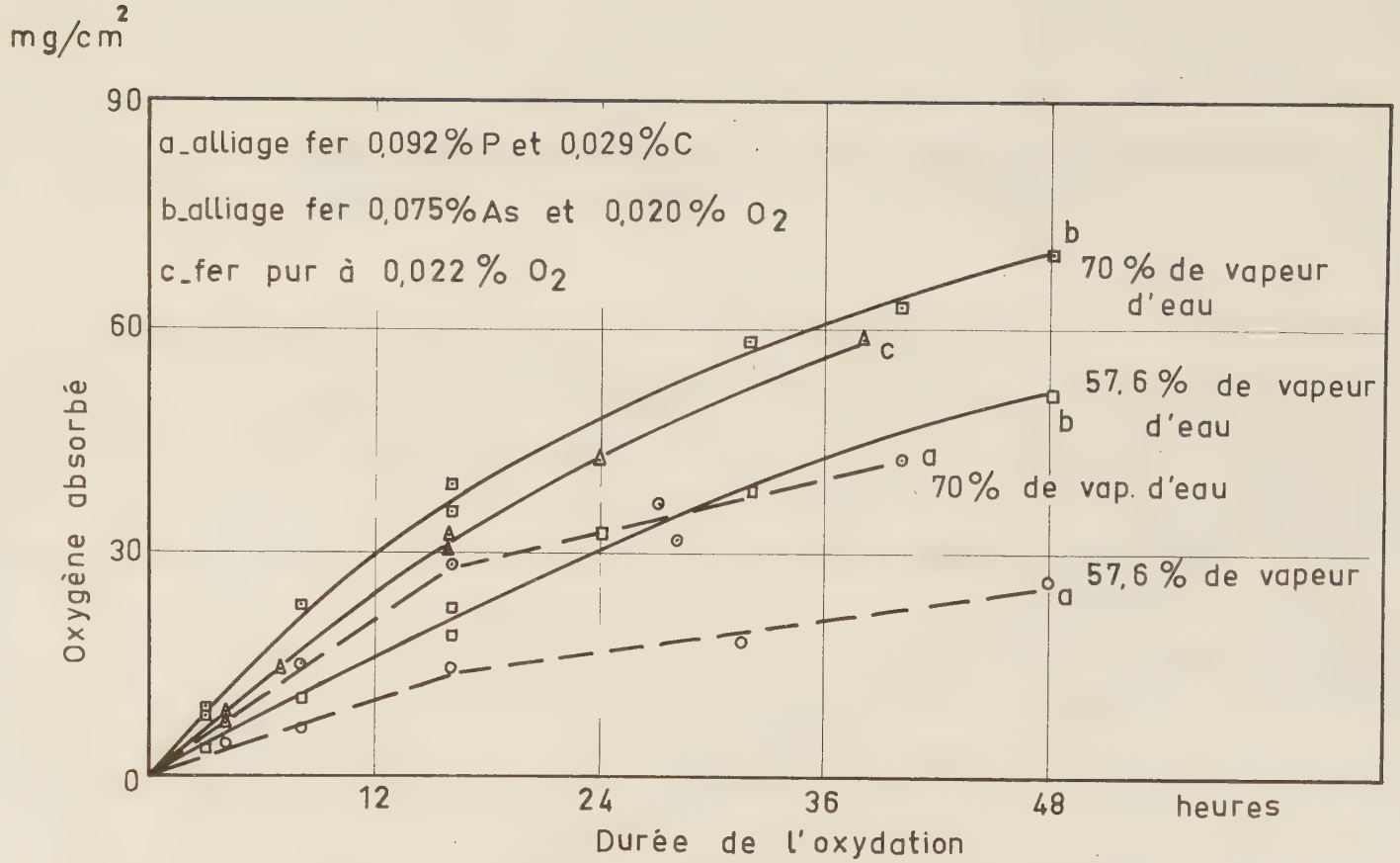


Fig.1B

CINETIQUE de l'OXYDATION à 1000°C dans des ATMOSPHERES COMPOSEES de VAPEUR d'EAU et d'HYDROGENE

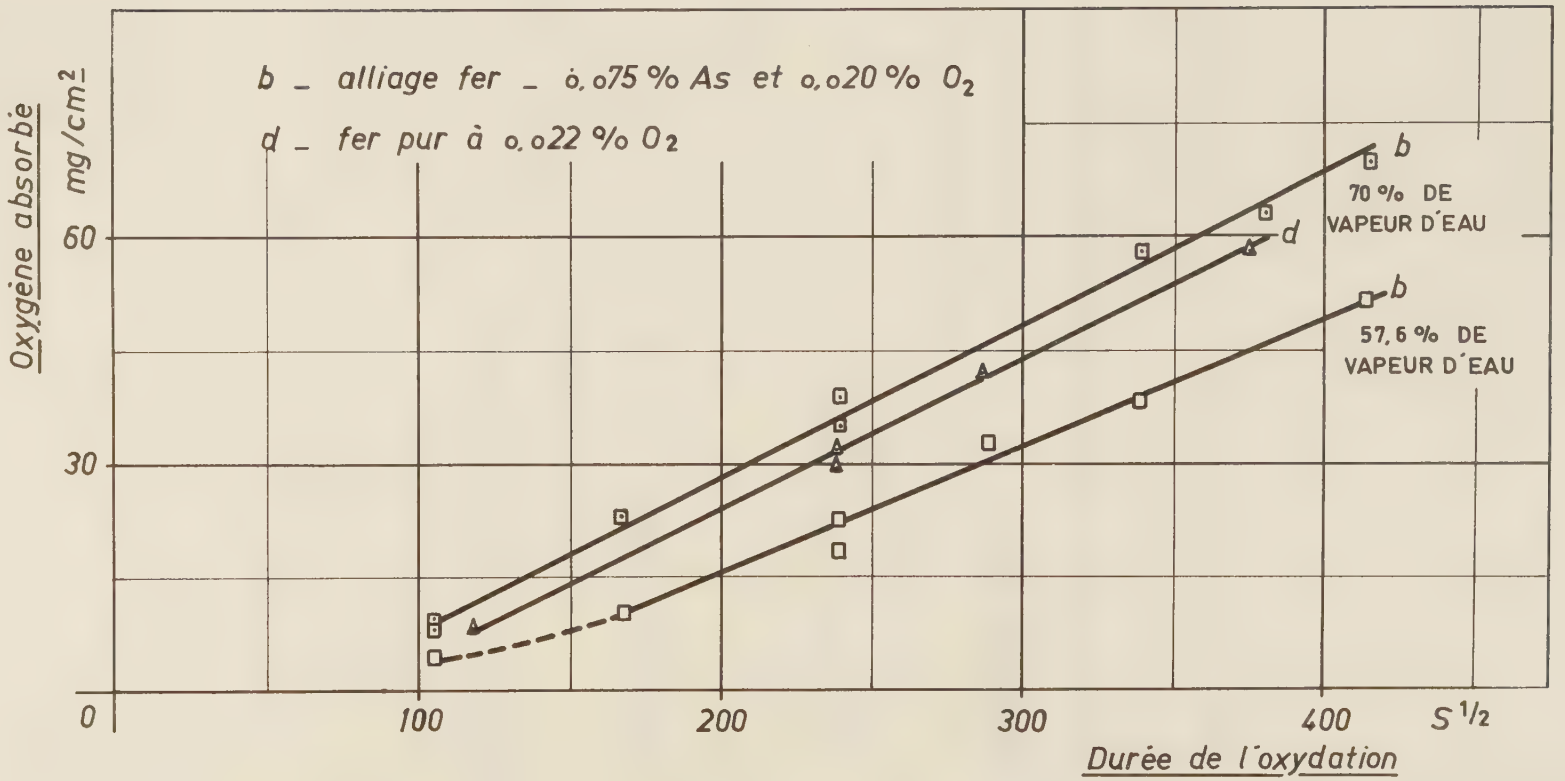


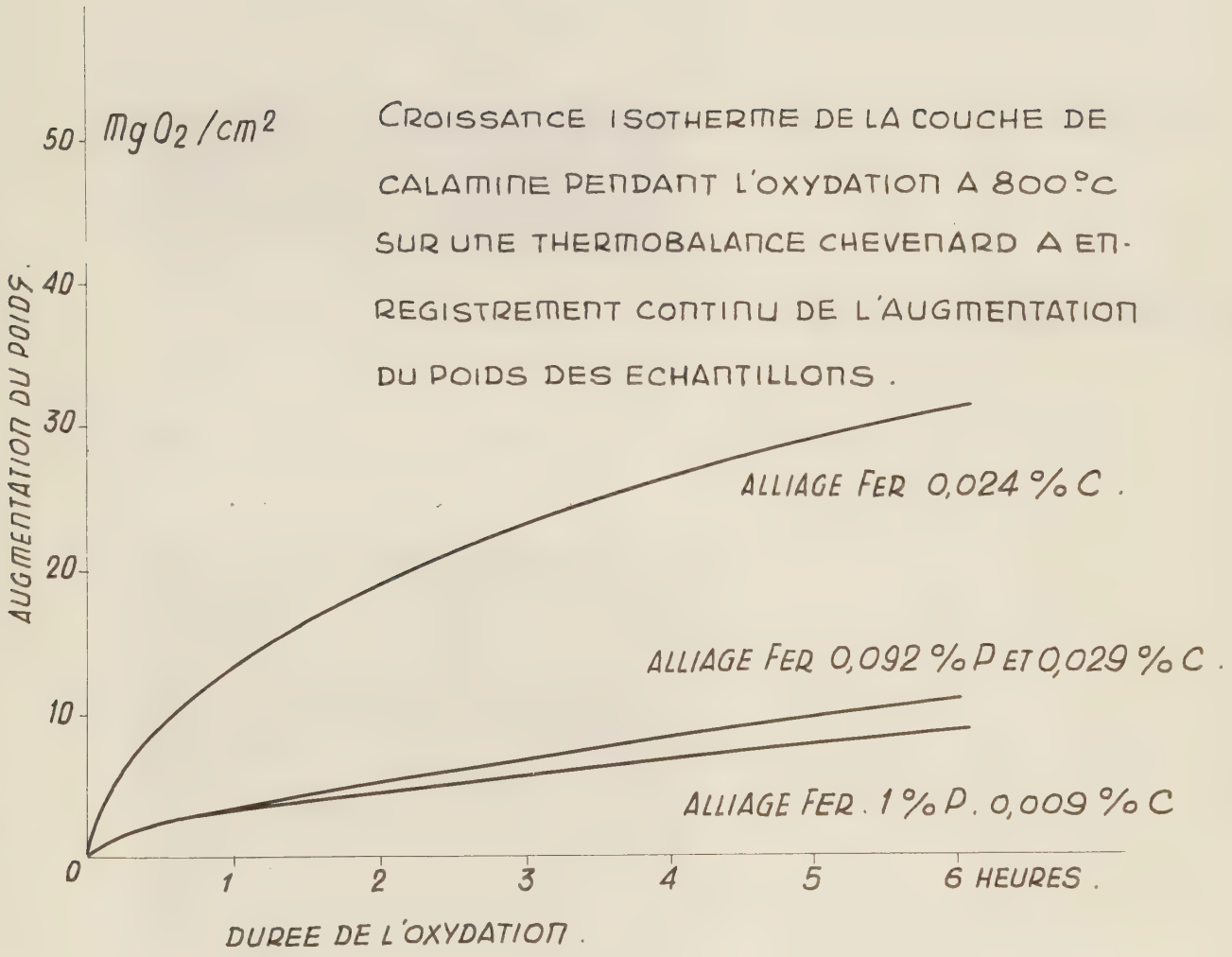
Cinétique de l'oxydation à 800°C dans des atmosphères composées de vapeur d'eau et d'hydrogène.

Fig. 2A

Fig. 2B

CINETIQUE de l'OXYDATION à 800ºC dans des ATMOSPHERES COMPOSEES de VAPEUR d'EAU et d'HYDROGENE



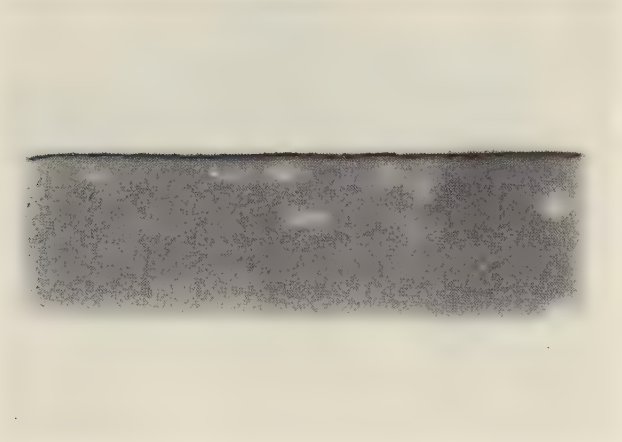


CROISSANCE ISOTHERME DE LA COUCHE DE CALAMINE PENDANT L'OXYDATION A 800°C SUR UNE THERMOBALANCE CHEVENARD A ENREGISTREMENT CONTINU DE L'AUGMENTATION DU POIDS DES ECHANTILLONS .

Fig. 2C

Alliage fer 0, 075 % As.

Oxydation 40 h à 800° C sous 70 % de vapeur d'eau.



Epaisseur de la couche de protoxyde 460 µ.

Fig. 3 A, autoradiographie x 6

Oxydation 24 h à 1000° C sous 70 % de vapeur d'eau.

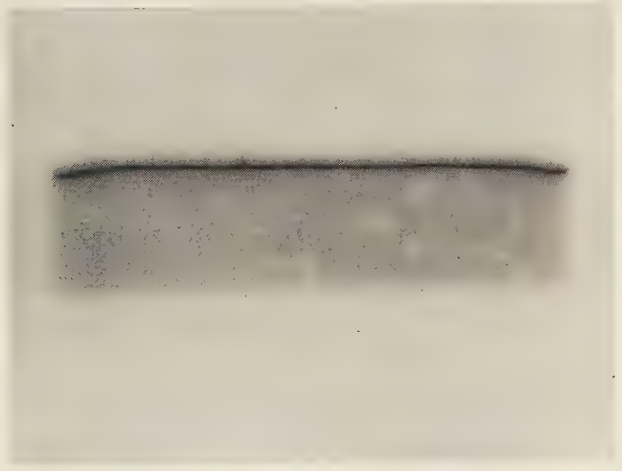
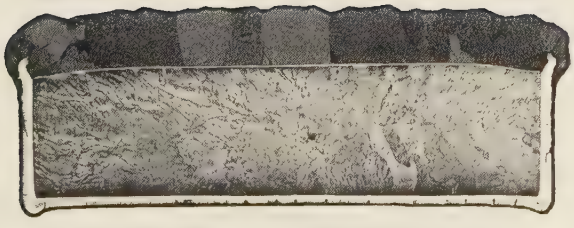


Fig. 4 A, autoradiographie x 6



Couche de protoxyde

Couche enrichie

Métal de base

Fig. 4 B, attaque Dickenson x 6

Alliage fer 0,075 % As.

Oxydation 24 h à 1000° C sous H_2 - 84 % vapeur d'eau.

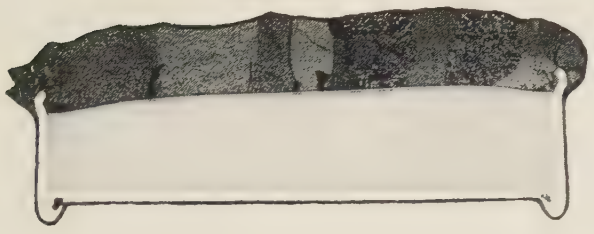


Figure montrant la déformation de la base de l'échantillon côté opposé à la couche épaisse d'oxyde.

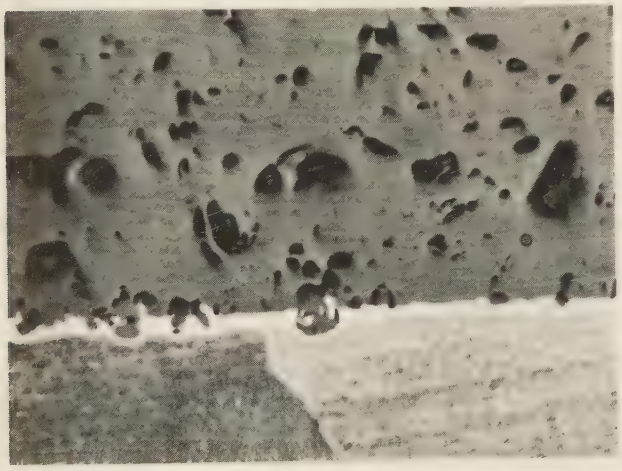
Couche de protoxyde.

Couche enrichie.

Métal de base.

Fig. 5, x 6, attaque Dickenson

Oxydation 40 h à 800° C sous H_2 - 70 % vapeur d'eau.



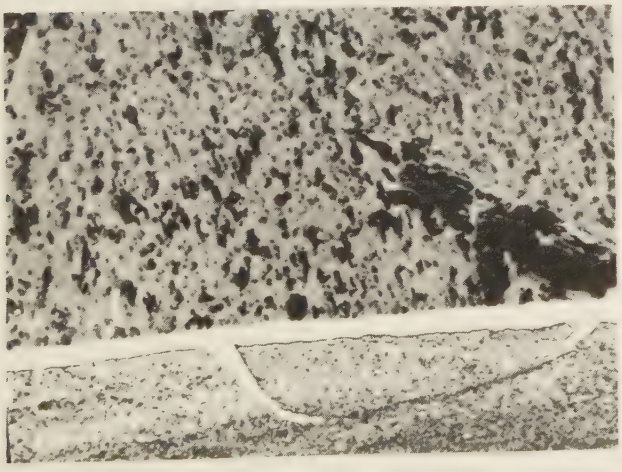
Protoxyde
(épaisseur de la couche 460 µ).

Couche enrichie.

Métal de base

Fig. 6, x 250, attaque Dickenson

Oxydation 3 h à 1000° C sous H_2 - 70 % vapeur d'eau.



Protoxyde
(épaisseur de la couche 280 µ).

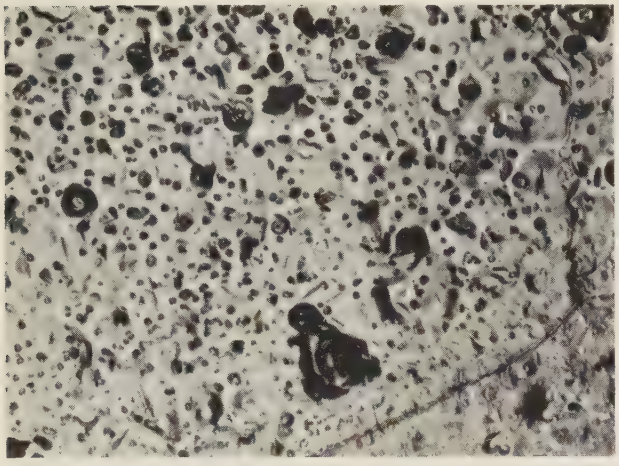
Couche enrichie.

Métal de base.

Fig. 7, x 250, attaque Dickenson.

Alliage fer 0,075 % As.

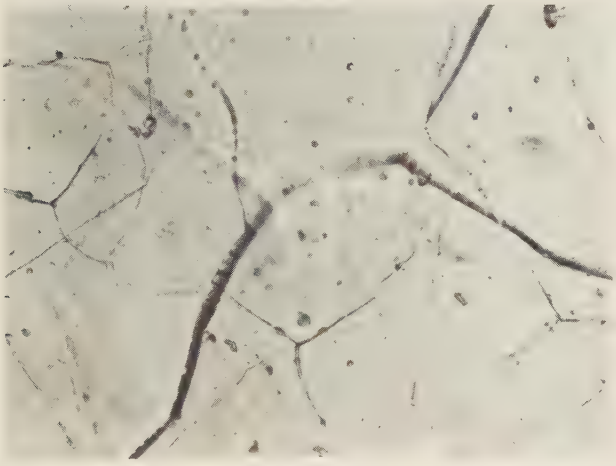
Oxydation 32 h à 800° C sous 70 % de vapeur d'eau.



Interface côté métal.

Fig. 8, x 800, sans attaque

Oxydation 3 h à 1000° C sous 70 % de vapeur d'eau.

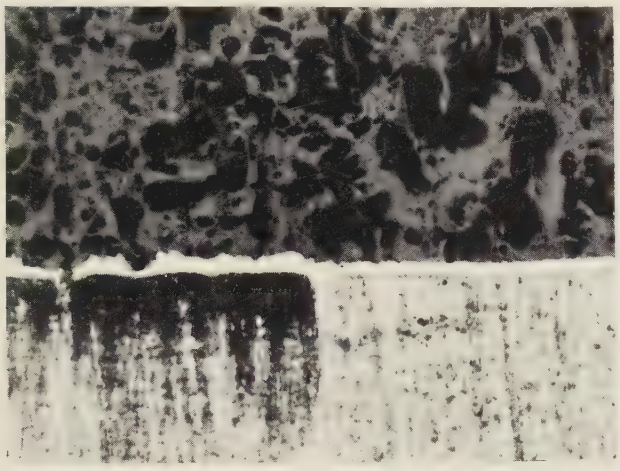


Interface côté métal.

Fig. 9, x 500, sans attaque

Alliage fer 0, 075 % As.

Oxydation 24 h à 800° C à l'air calme.

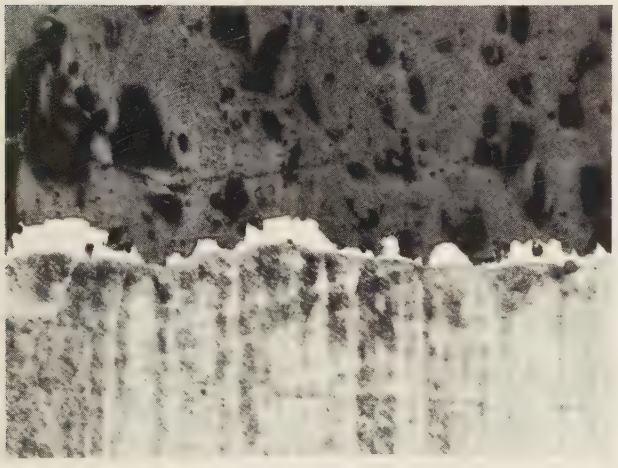


Oxyde.

Couche enrichie.

Métal de base.

Fig. 10 A, x 250, attaque Dickenson



Oxyde.

Couche enrichie.

Métal de base.

Fig. 10 B, x 250, attaque Dickenson

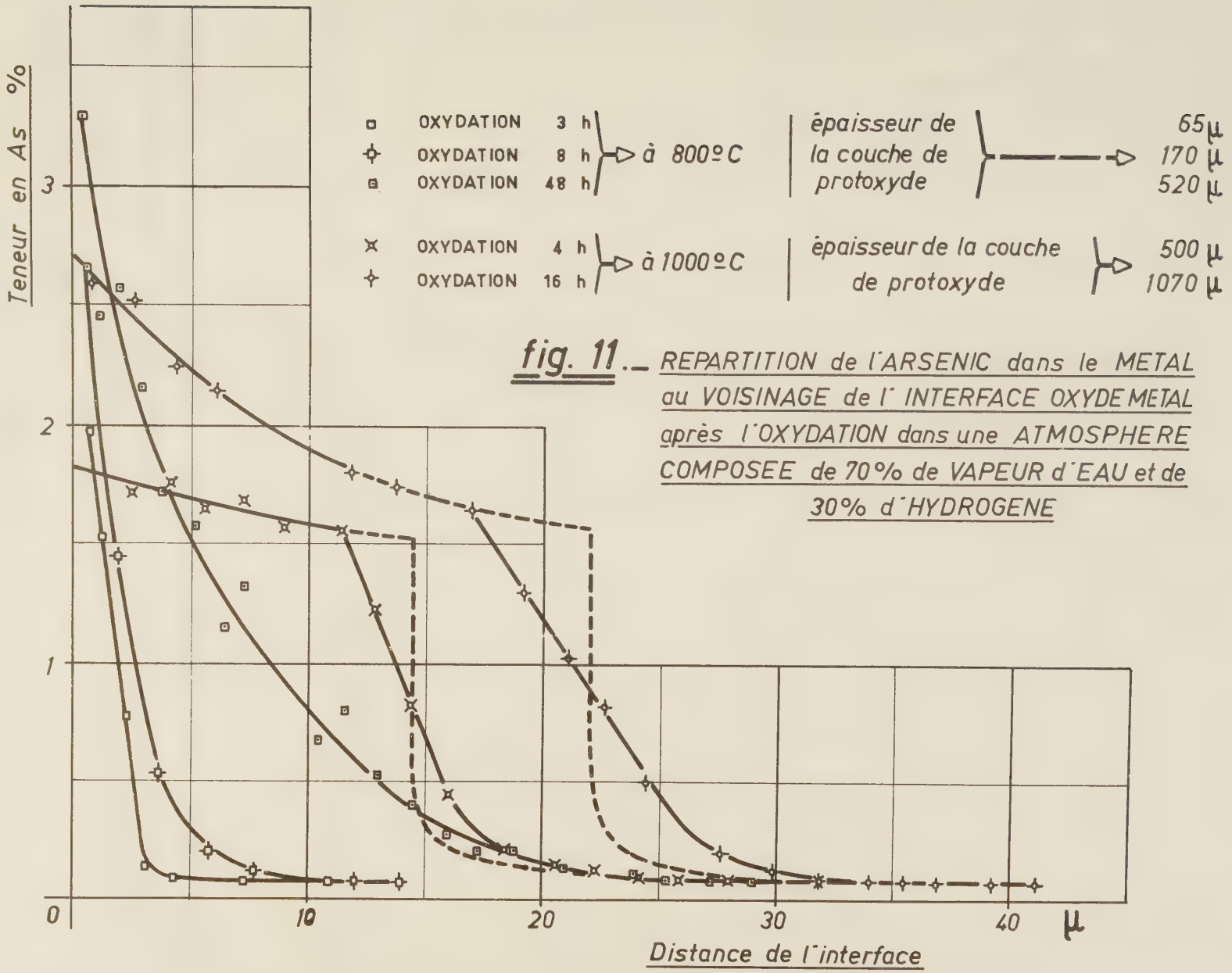
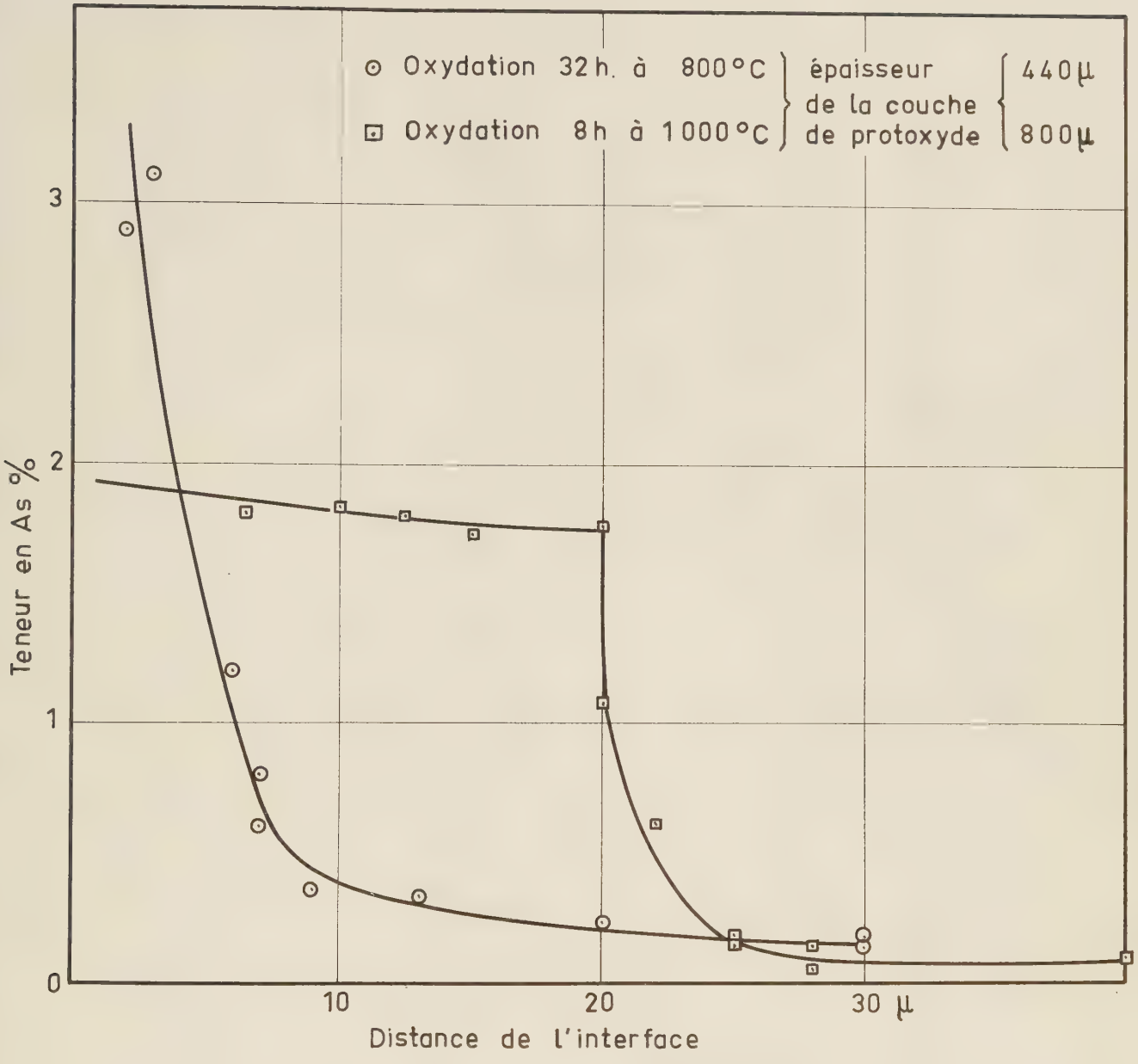
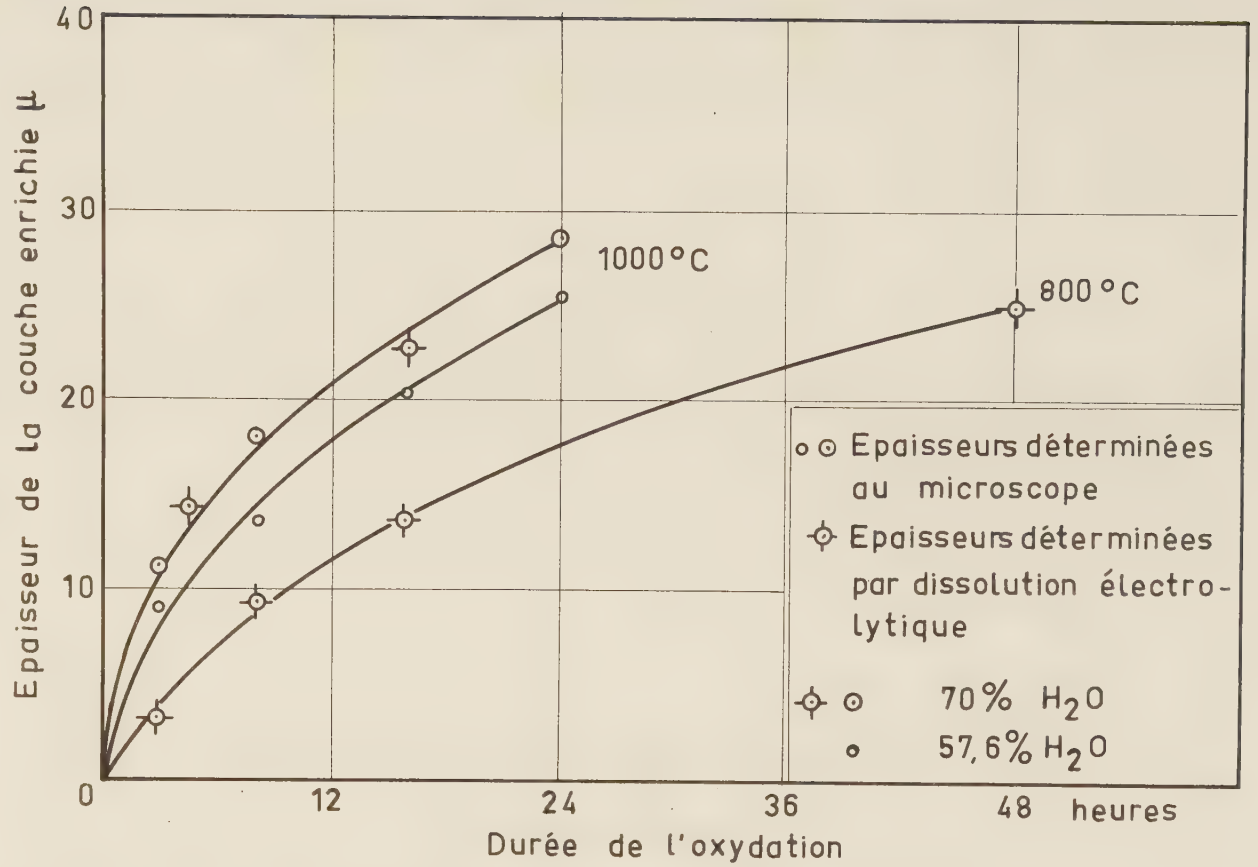


fig. 11 — REPARTITION de l'ARSENIC dans le METAL au VOISINAGE de l'INTERFACE OXYDE METAL après l'OXYDATION dans une ATMOSPHERE COMPOSEE de 70% de VAPEUR d'EAU et de 30% d'HYDROGENE



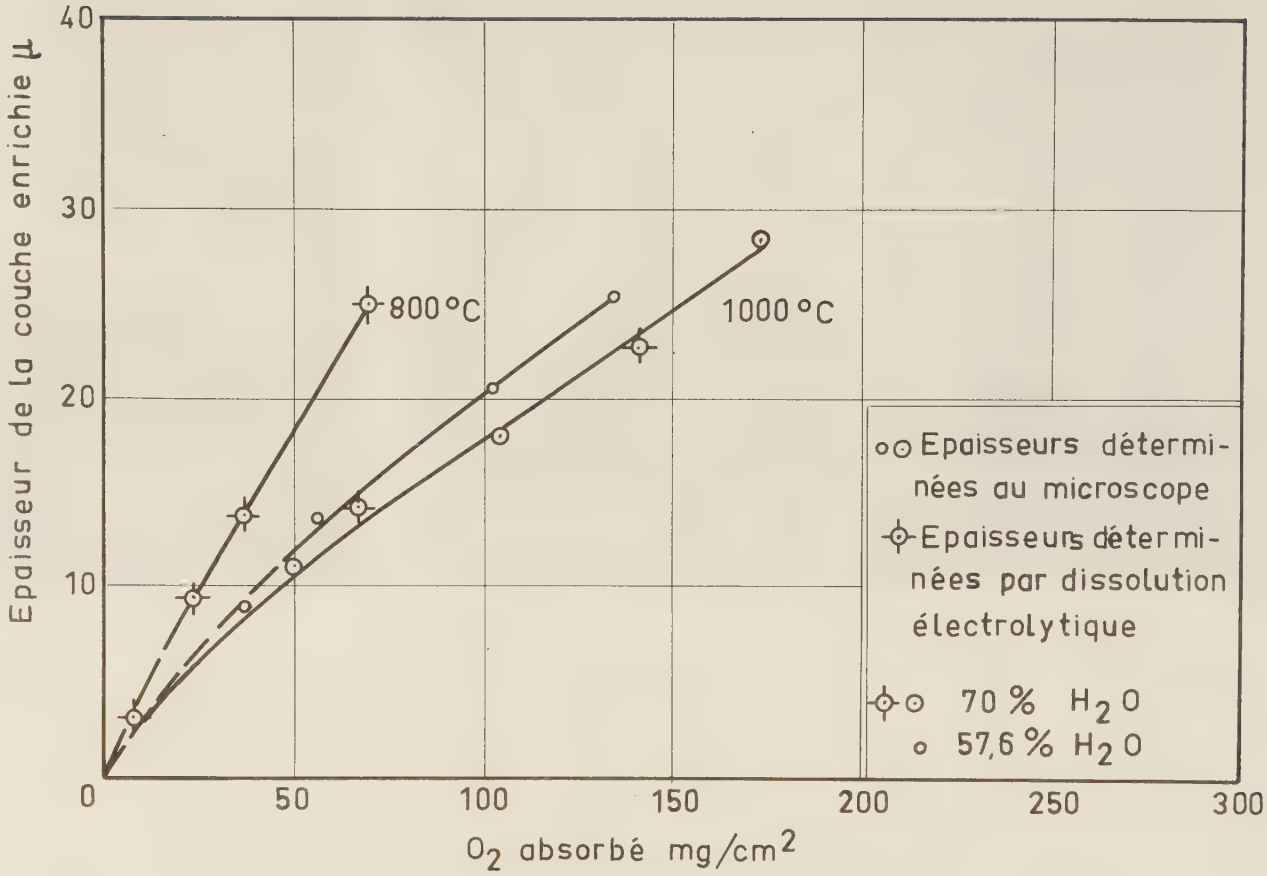
Répartition de l'arsenic dans le métal au voisinage de l'interface oxyde-métal après l'oxydation dans l'atmosphère composée de 70% de vapeur d'eau et 30% d'hydrogène.

Fig. 11A



Croissance isotherme de la couche enrichie en arsenic en épaisseur

Fig. 12



Relation entre l'épaisseur de la couche enrichie en arsenic et le poids de l'oxygène absorbé sur la surface soumise à l'oxydation.

Fig. 13

Alliage fer 0, 092 % P.

Oxydation 24 h à 800° C sous H_2 - 70 % de vapeur d'eau.

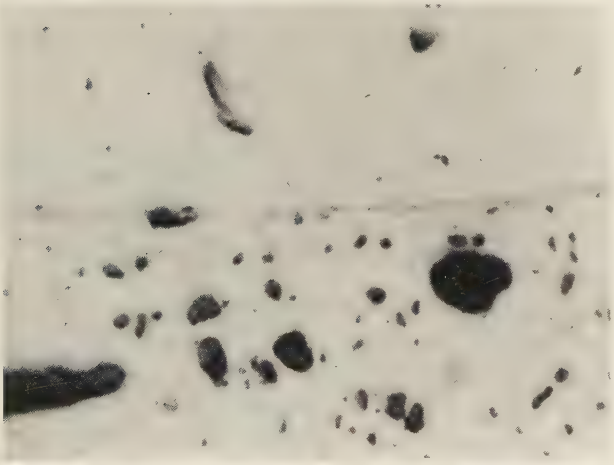
Epaisseur totale de la couche de protoxyde ∿ 350 µ.
Epaisseur de la couche biphasée ∿ 55 µ.

Coupe de l'échantillon perpendiculaire à la couche de protoxyde.

Oxyde, couche biphasée enrichie en phosphore.

Métal de base.

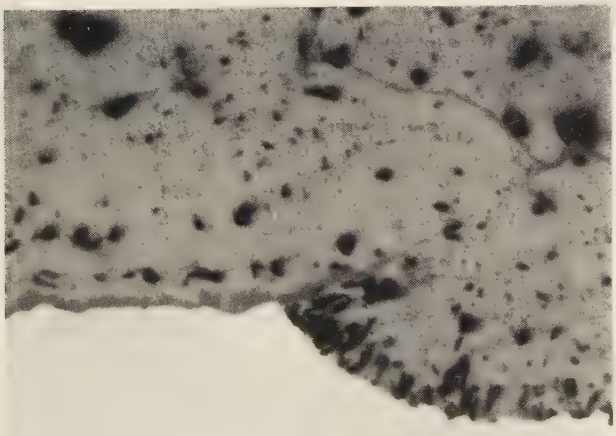
Fig. 14 A, x 6, autoradiographie



Couche externe : protoxyde de fer.

Couche biphasée (interne) : protoxyde de fer-phosphate ferreux.

Fig. 14 B, x 1100, sans attaque



Couche biphasée (interne) : protoxyde de fer-phosphate ferreux.

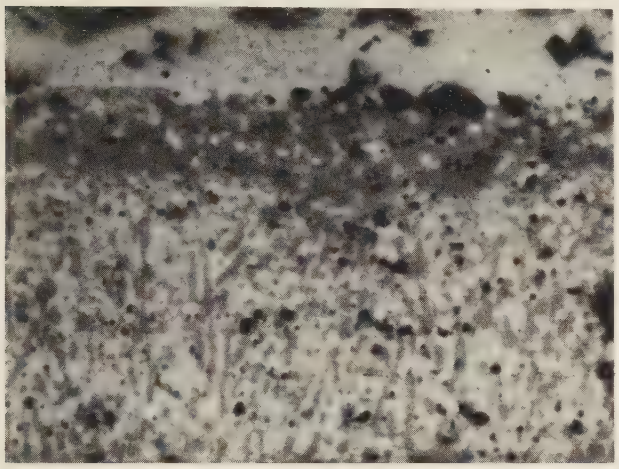
Fig. 14 C, x 1100, sans attaque

Métal de base.

Alliage fer - 1 % P.

Oxydation 24 h à 800° C sous H_2 - 70 % vapeur d'eau.

Epaisseur totale de couche de protoxyde ~ 270 µ.
Epaisseur de la couche biphasée ~ 110 µ.



Couche externe : protoxyde de fer.

Couche biphasée (interne) :
protoxyde de fer et phosphate ferreux.

Fig. 15 A, x 1100, sans attaque.

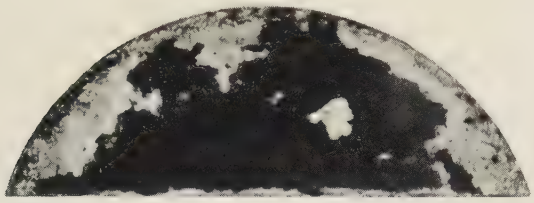
Couche biphasée (interne) :
protoxyde de fer et phosphate ferreux.

Fig. 15 B, x 1100, sans attaque.

Métal de base.

Alliage fer 0,092 % P.

Oxydation 24 h à 800° C sous H_2 - 70 % de vapeur d'eau.

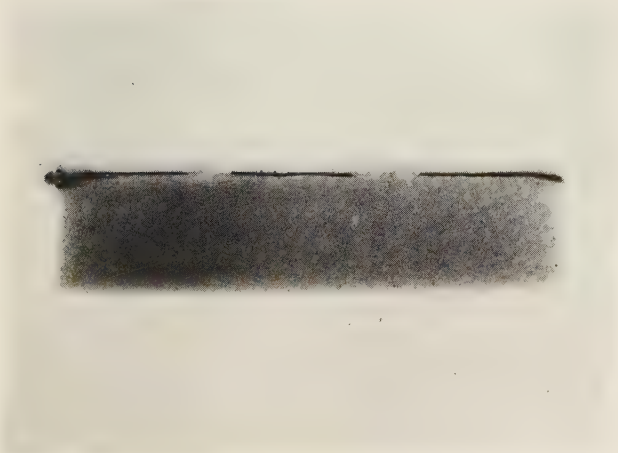


Surface de l'échantillon après l'enlèvement de la couche externe de protoxyde de fer.

Fig. 16 A, x 6, sans attaque.

Fig. 16 B, x 5, 5, autoradiographie montrant que la sous-couche interne adhérente au métal est enrichie en phosphore.

Oxydation 4 h à 1000° C sous H_2 - 70 % de vapeur d'eau.

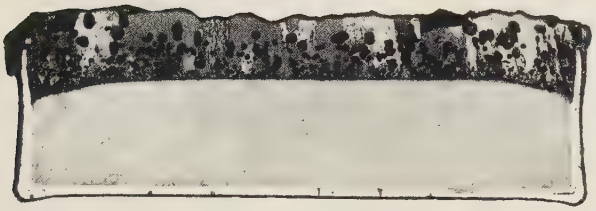


Epaisseur de la couche de protoxyde 460 µ .

Fig. 16 C, x 6, autoradiographie.

Alliage fer 0, 092 % P.

Oxydation 24 h à 1000° C sous H_2 - 70 % de vapeur d'eau.



Couche de protoxyde.

Métal de base.

Couche de chrome.

Fig. 17 A, x 6, attaque Dickenson.

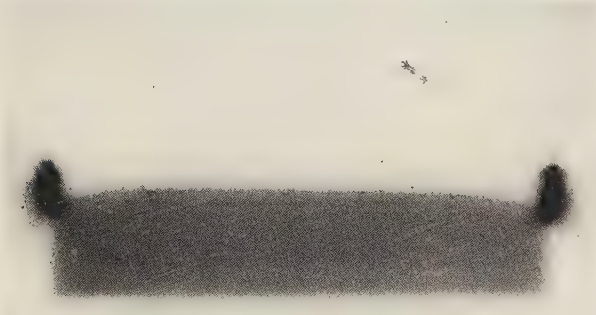
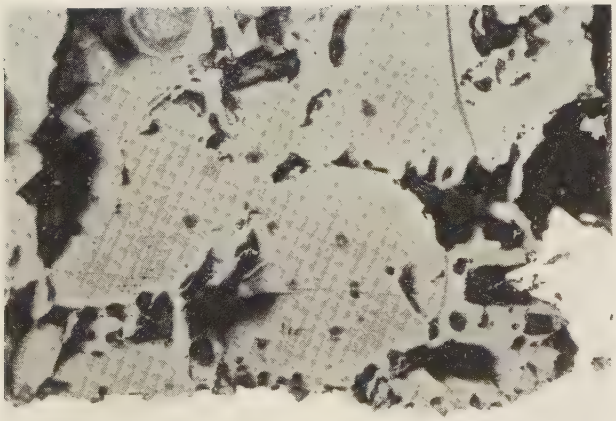


Fig. 17 B, x 6, autoradiographie.



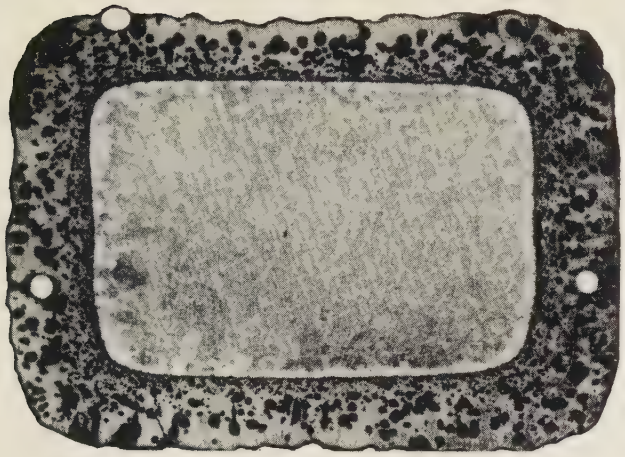
Couche de protoxyde.

Métal de base.

Fig. 17 C, x 400, sans attaque.

Alliage fer 0, 092 % P.

Oxydation 24 h à 1000° C sous H_2 - 70 % de vapeur d'eau.



Protoxyde de fer.

Fils de soutien.

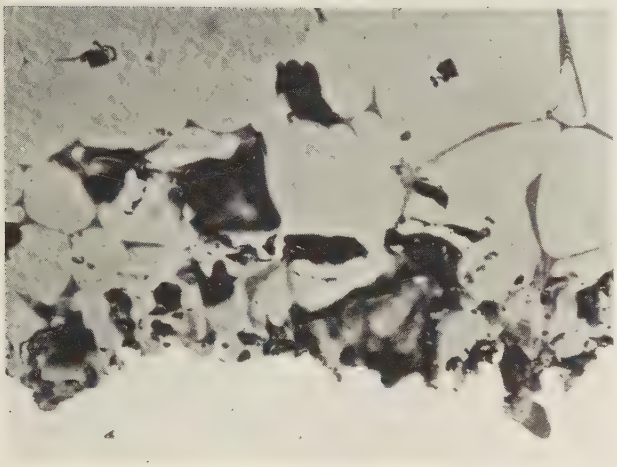
Fig. 19 A, x 6, attaque Dickenson.

Fig. 19 B, x 6, autoradiographie.

Alliage fer 0, 092 % P.

Oxydation 24 h à 1000° C sous H_2 - 70 % de vapeur d'eau.

(échantillon non chromé - fig. 19 A)



Oxyde.

Métal de base.

Fig. 19 C, x 400, sans attaque.

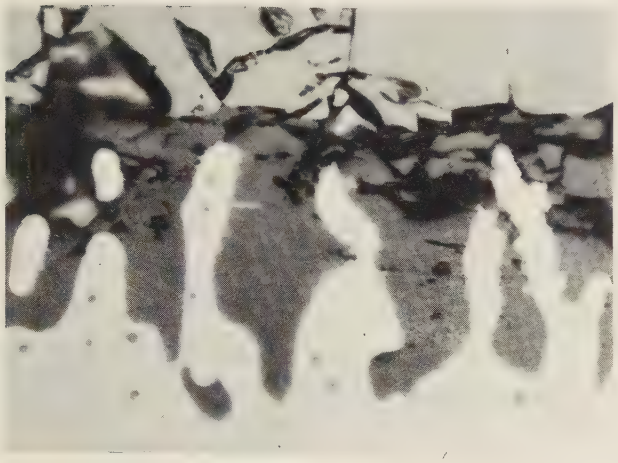
Oxyde.

Phase enrichie en phosphore.

Fig. 19 D, x 1000, sans attaque.

Alliage fer 1 % P.

Oxydation 24 h à 1000° C sous H_2 - 70 % de vapeur d'eau.

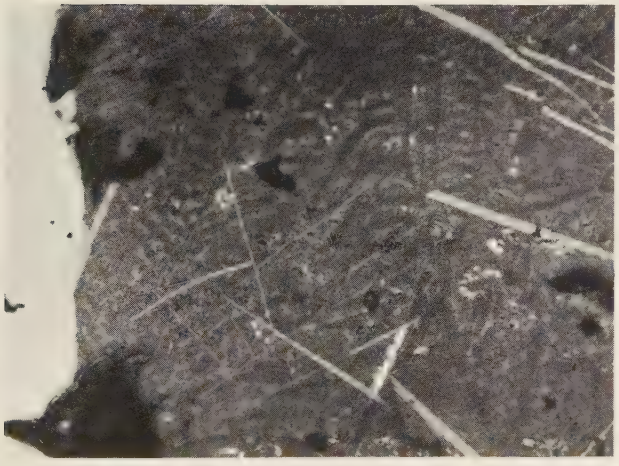


Protoxyde.

Phase enrichie en phosphore.

Fig. 20 A, x 400, sans attaque.

Métal de base.



Phase enrichie.

Fig. 20 B, x 600, sans attaque.

Protoxyde.

Echantillon sandwich - alliage fer 0,092 % P et fer pur.

Oxydation 24 h à 1000° C sous H_2 - 70 % de vapeur d'eau.

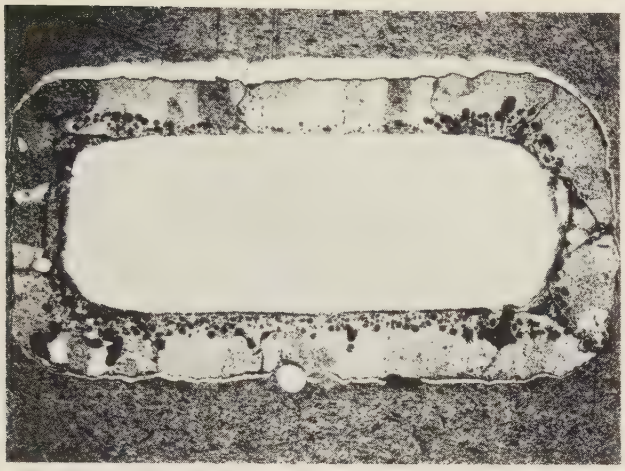


Fig. 21 A, x 6, polissage à l'alumine.

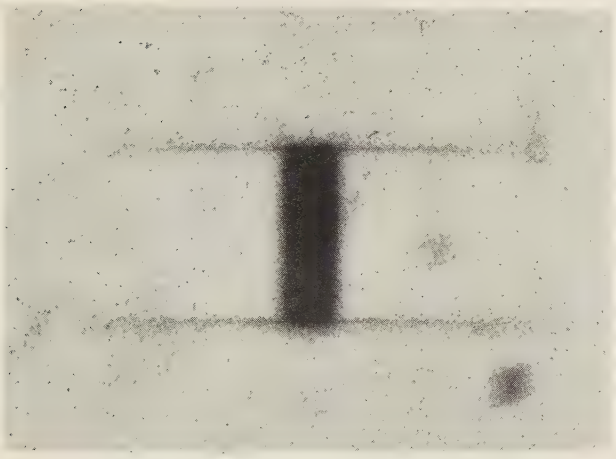
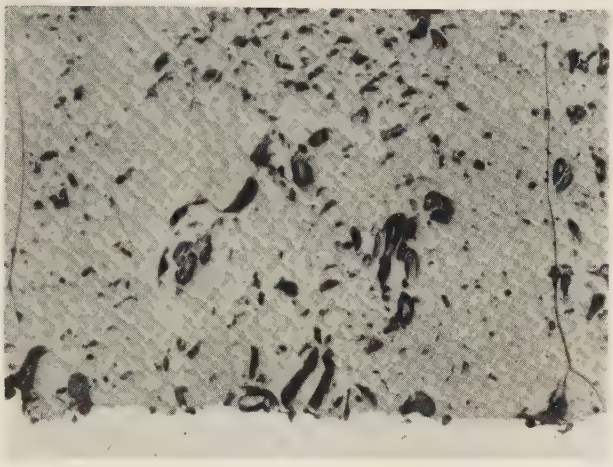


Fig. 21 B, x 6, autoradiographie.

Alliage fer 0, 092 % P.

Oxydation 10 mn à 1100° C à l'air calme.



Oxyde.

Fig. 22 A, x 200, sans attaque.

Métal de base.

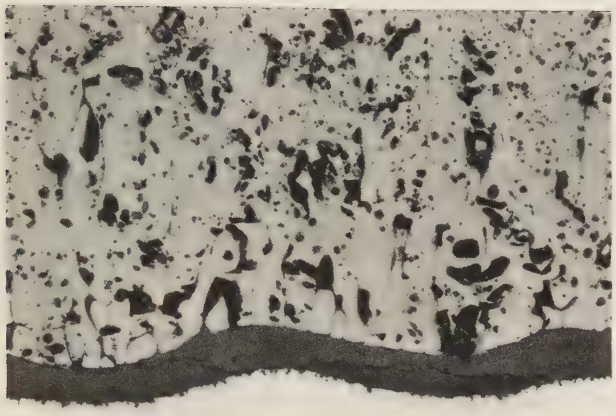
Oxyde.

Fig. 22 B, x 1000, sans attaque.

Métal de base.

Alliage fer 1 % P.

Oxydation 10 mn à 1100° C à l'air calme.



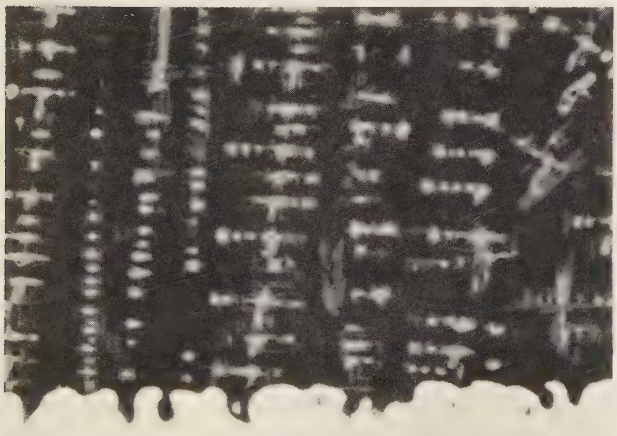
Oxyde.

Fig. 23, x 200, sans attaque.

Couche enrichie phosphore
(phase liquide)

Métal de base.

Oxydation 20 mn à 1200° C à l'air calme et refroidissement lent.



Cristaux dendritiques de protoxyde dans la couche enrichie en phosphore. (phase liquide).

Fig. 24, x 600, sans attaque.

Métal de base.

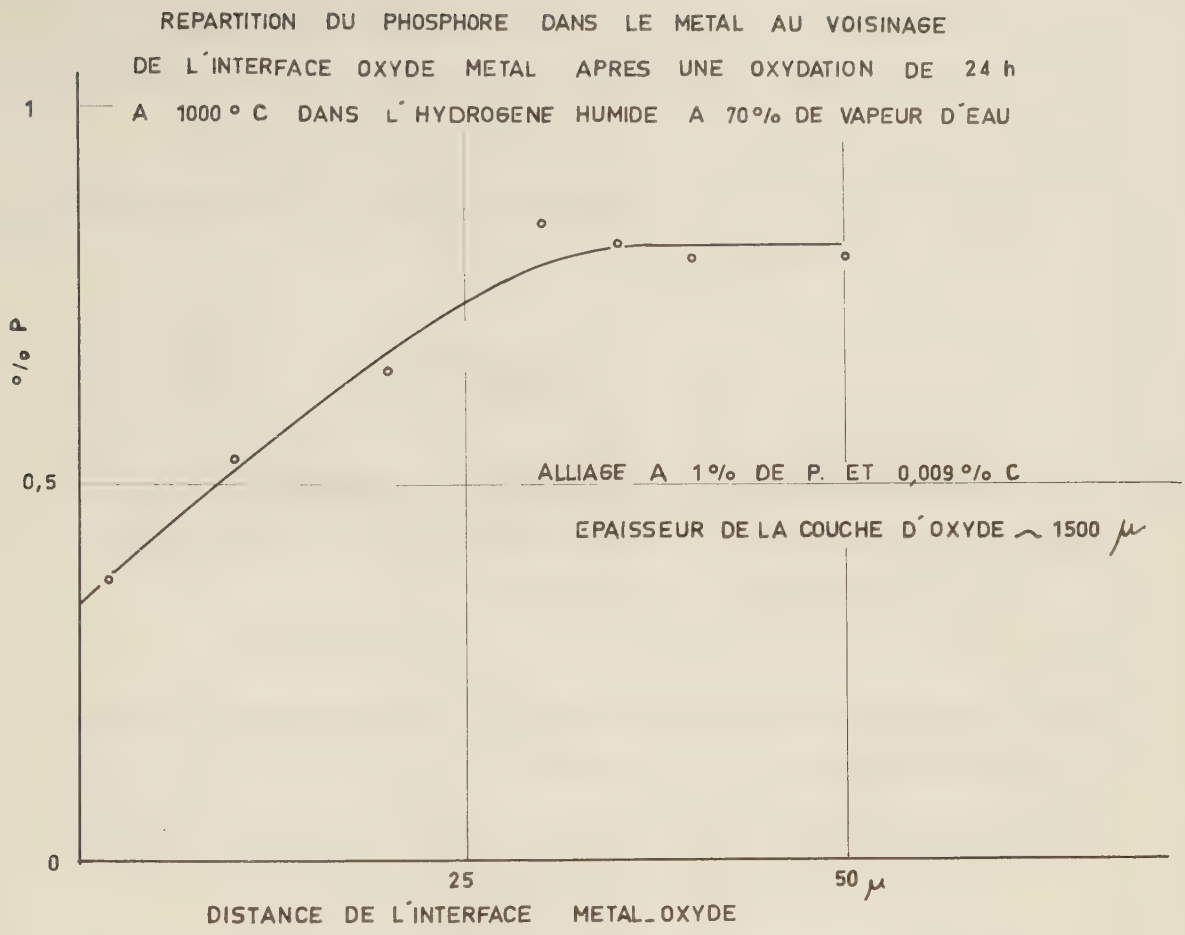
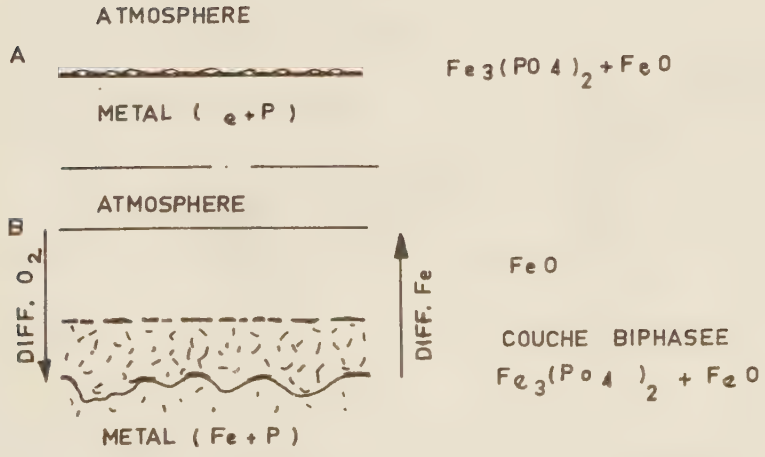
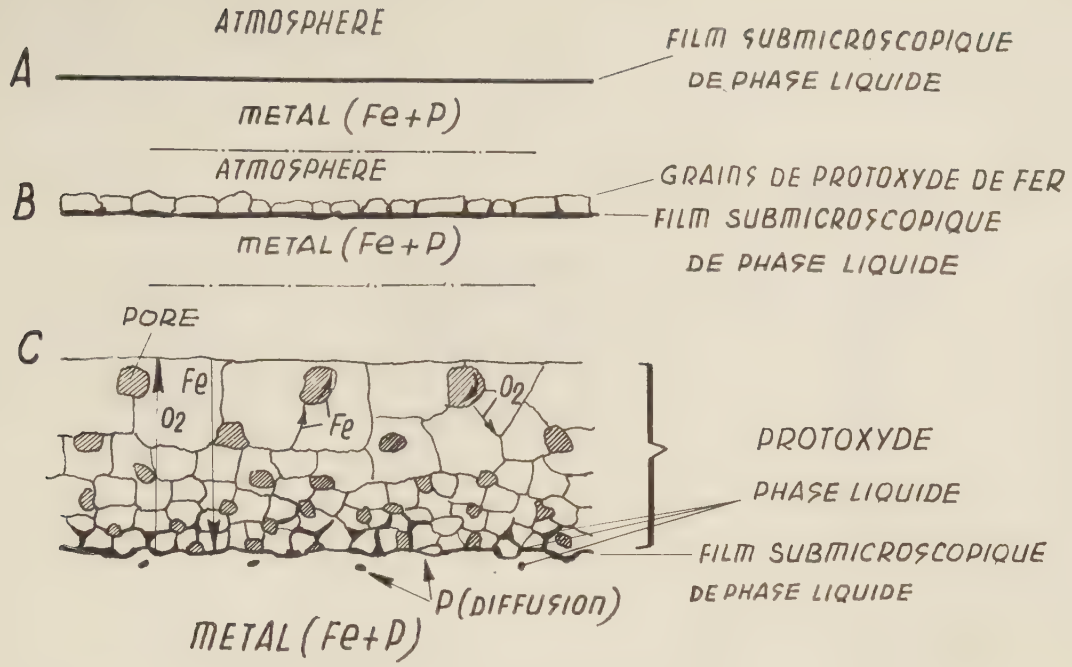


Fig. 25



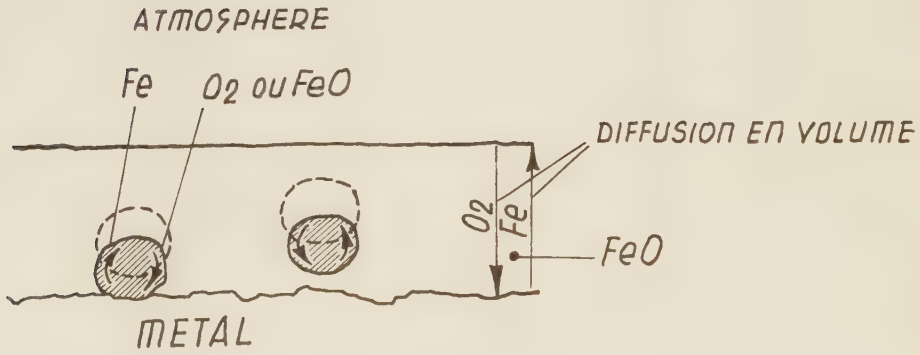
SCHEMA REPRESENTANT LA FORMATION DE LA PELLICULE D'OXYDE SUR L'ALLIAGE FER - 0,092 % P. ET 0,029 % C. PENDANT L'OXYDATION A 800°C

Fig. 26



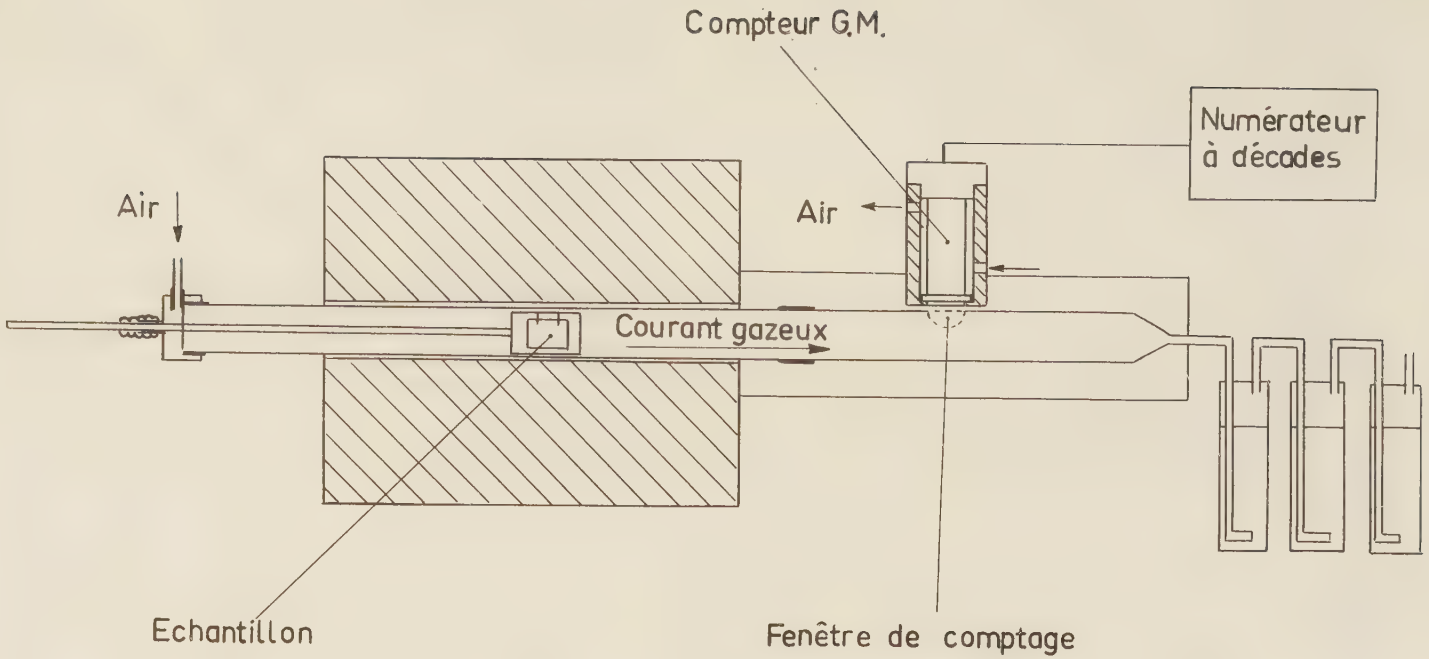
SCHEMA REPRESENTANT LA FORMATION DE LA PELLICULE D'OXYDE SUR LES ECHANTILLONS NON CHROMES EN ALLIAGE DE FER A 0,092 % P ET 0,029 % C PENDANT L'OXYDATION A 1000° C DANS L'HYDROGENE HUMIDE.

Fig. 27



SCHEMA REPRESENTANT LE DEPLACEMENT DES PORES DANS LE PROTOXYDE DE FER PAR DIFFUSION SUPERFICIELLE

Fig. 28



Dispozitif de mesure de la radioactivité des gaz sortant d'un four d'oxydation

Fig. 29

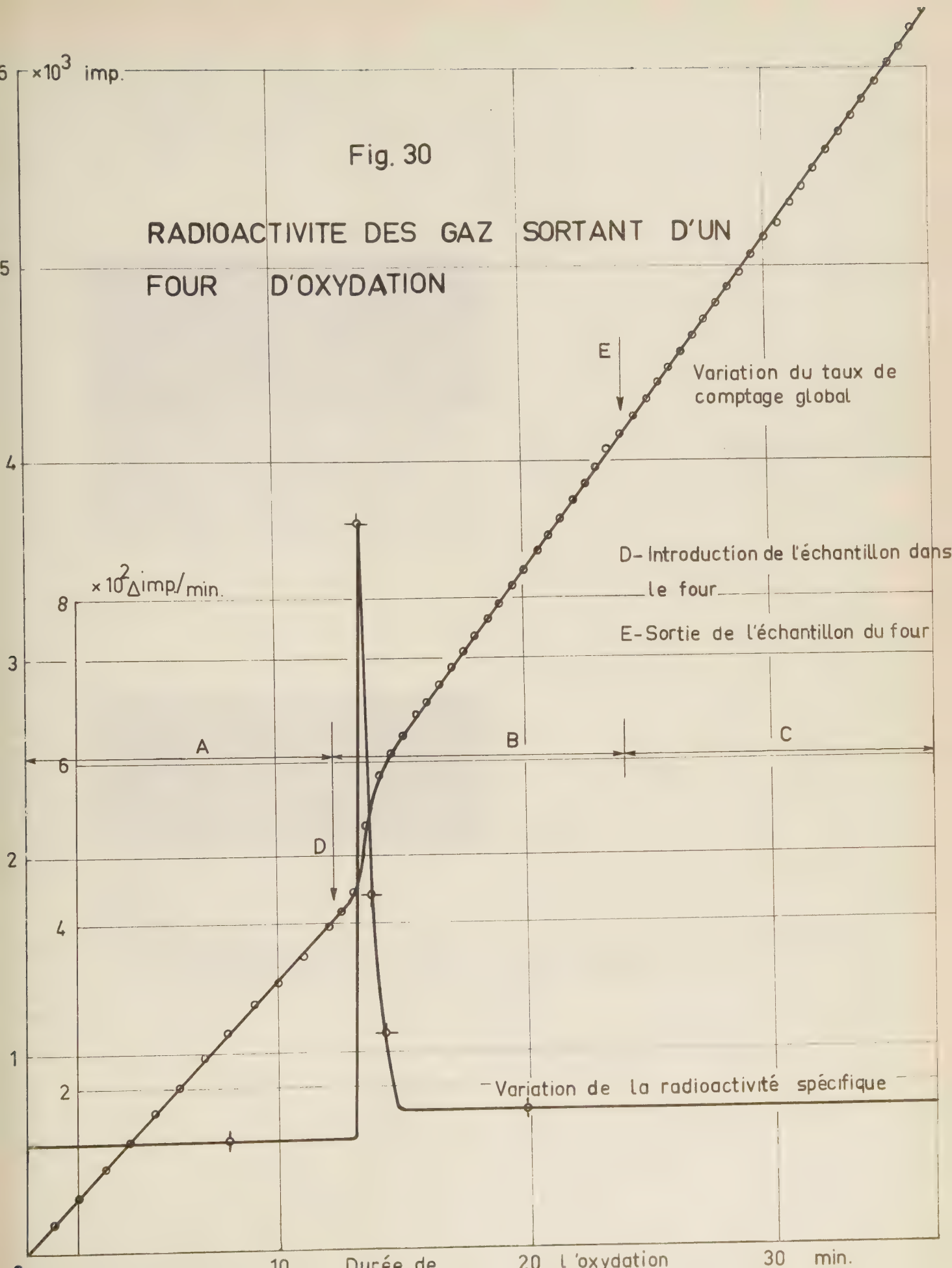


Fig. 30
RADIOACTIVITE DES GAZ SORTANT D'UN FOUR D'OXYDATION
×10³ imp.
E
Variation du taux de comptage global
D- Introduction de l'échantillon dans le four
E- Sortie de l'échantillon du four
×10² Δimp/min.
A
B
C
D
Variation de la radioactivité spécifique
Durée de l'oxydation
10
20
30 min.

Alliage fer 0, 0025 S * .

Oxydation 15 mn à 1100° C dans l'air.

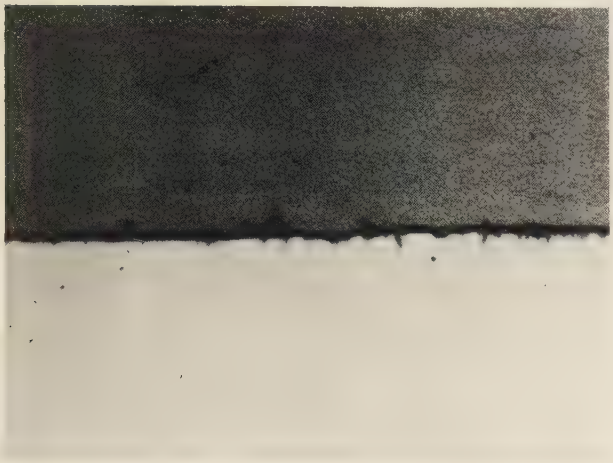


Fig. 31 A, x 15, autoradiographie.

Couche d'oxyde.

Métal.

Fig. 31 B, x 15, macrographie, sans attaque.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

AUTODIFFUSION DES CATIONS ET DES ANIONS DANS LES OXYDES ET SULFURES METALLIQUES SIMPLES

Vu et approuvé :

Paris, le 30 mai 1962

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY

Vu et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris

Jean ROCHE